

**9,10-DICYANANTHRACEN-SENSIBILISIERTE
PHOTOOXYGENIERUNG VON OLEFINEN**

Gerald Utschick

Disbui. München

1988



9,10-Dicyananthracen-sensibilisierte
Photooxygenierung von Olefinen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gerald Utschick

1988



1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 27.7.1988



drucken + binden
gmbh
Schellingstraße 23
8000 München 40
☎ 089/28 44 45

Das vorliegende Blatt enthält eine Zusammenfassung der
Befunde der letzten Zeit. Dr. Hans Müller hat folgende
Ergebnisse erzielt: Die Untersuchung der ...
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

Meiner lieben Hedi

... ..

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit zwischen Januar 1985 und Dezember 1987.

Meinem verehrten Lehrer danke ich sehr herzlich für die wertvollen Ratschläge und zahlreichen Anregungen bei der Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit.

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei

- Frau Probst für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten
- meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis und im Institut
- meinen Forschungspraktikanten H. Giera, C. Schmidt und C. Störle
- Herrn Dr. K. Polborn für die Erstellung einer Röntgenstrukturanalyse
- Herrn Seidl für die oft schwierige Aufnahme der Massenspektren
- den Damen und Herren des physikalischen Labors, insbesondere Herrn Huber und Herrn Schulz, für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Spektren und Elementaranalysen
- meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglichten.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektronische Zustände des molekularen Sauerstoffs	4
1.3.	Photooxygenierung mit Singulett-Sauerstoff	5
1.4.	Photosensibilisierter Elektronen-Transfer	6
1.5.	Cyanaromaten-sensibilisierte Elektronen-Transfer- Photooxygenierung	8
1.6.	Problemstellung	12
2.	Ausgangsverbindungen	14
3.	Photochemische Elektronen-Transfer-Reaktionen (Literaturübersicht)	17
4.	DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von Olefinen	23
4.1.	Photooxygenierung von 1,1-Diarylethylenen	23
4.1.1.	Photooxygenierung der elektronenreichen 1,1-Diaryl- ethylene	23
4.1.2.	Photooxygenierung der elektronenarmen 1,1-Diaryl- ethylene	27
4.2.	Photooxygenierung der 1-Anisylolefine	31
4.2.1.	Photooxygenierung der 1-Anisylolefine <u>13</u> , die 1,2- Dioxane bilden	32
4.2.2.	Photooxygenierung der 1-Anisylolefine <u>13</u> , die keine 1,2-Dioxane bilden	37
4.3.	Photooxygenierung der Olefine <u>14-21</u>	41
4.3.1.	5-Methylen-5H-dibenzofa,dlcyclohepten <u>14</u> und 5-Me- thylen-10,11-dihydro-5H-dibenzofa,dlcyclohepten <u>15</u>	41
4.3.2.	Olefine mit mindestens einer Cyclopropylgruppe	42
4.3.3.	Enolether	48
4.3.4.	C ₂ -substituierte 1,1-Diarylethylene	48

5.	Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der 1,2-Dioxane	51
5.1.	Physikalische Eigenschaften	51
5.2.	Spektroskopische Eigenschaften	52
5.2.1.	Tetraaryldioxane bei Raumtemperatur	52
5.2.2.	Tetraaryldioxane bei tiefen Temperaturen	55
5.2.3.	3,6-Diaryl-1,2-dioxane	58
5.2.4.	Koaleszenztemperaturen einiger Tetraaryldioxane	63
6.	Mechanismus der Dioxanbildung	64
6.1.	Fluoreszenzlöschung von DCA unter Elektronen-Transfer	64
6.1.1.	Messung der Fluoreszenzlöschung	66
6.1.2.	Mechanismus von Fluoreszenzlöschung und Exciplexbildung	71
6.1.3.	Verknüpfung von k_a , ΔG und E_{ox}	72
6.1.4.	Oxidationspotentiale	75
6.2.	Nukleophile Addition	83
6.3.	Oxygenierung	84
6.4.	Sekundärer Elektronen-Transfer	85
6.5.	Bedingungen und Hinweise für einen Kettenmechanismus	85
6.5.1.	Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G'$	86
6.5.2.	Quantenausbeuten	87
6.5.3.	Kettenlänge	89
6.6.	Der spezielle Salzeffekt	91
6.7.	Diskussion des Reaktionsmechanismus der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von Olefinen	95
7.	Konkurrenzreaktionen: Bildung "gemischter" Dioxane	102
7.1.	Kinetische und präparative Untersuchungen	106
7.1.1.	Photooxygenierung des 1:1-Gemisches <u>7i/7k</u> (Gruppe 1)	109
7.1.2.	Photooxygenierung der 1:1-Gemische <u>13a/7b</u> , <u>13a/7c</u> , <u>13a/7d</u> , <u>7b/7d</u> und <u>7b/7i</u> (Gruppe 2)	110
7.1.3.	Photooxygenierung der 1:1-Gemische <u>7e/7f</u> und <u>13a/7g</u> (Gruppe 3)	116
7.1.4.	Photooxygenierung der Gemische <u>7b/7-a</u> , <u>7f/7-a</u> , <u>7b/7q</u> und <u>7h/7q</u> (Gruppe 4)	119

7.1.5.	Photooxygenierung des 1:1-Gemisches <u>7d/13c</u> (Gruppe 5)	124
8.	Folgeprodukte der 1,2-Dioxane	126
8.1.	Bildung von 2,2,5,5-tetrasubstituierten Tetrahydrofuranen <u>83</u>	126
8.2.	Bildung von 1,1,4,4-tetrasubstituierten 1,3-Butadienen <u>84</u>	128
9.	Experimenteller Teil	131
9.1.	Physikalische Meßgeräte und experimentelle Hinweise	131
9.2.	Belichtungen	134
9.2.1.	Analytische Belichtungsapparatur	134
9.2.2.	Präparative Belichtungsapparatur	138
9.2.3.	Lösungsmittel	140
9.2.4.	Sensibilisatoren	140
9.2.5.	Durchführung einer Belichtung	140
9.2.6.	Bestimmung der Produktverteilung	141
9.3.	Ausgangsverbindungen	142
9.3.1.	1,1-Diarylolefine <u>7</u>	142
9.3.2.	1-Anisyllolefine <u>13</u>	146
9.3.3.	Olefine <u>14-21</u>	148
9.4.	Photooxidationen	149
9.4.1.	Photooxygenierung der 1,1-Diarylethylene <u>7</u>	149
9.4.2.	Photooxygenierung der 1-Anisyllolefine <u>13</u>	169
9.4.3.	Photooxygenierung der Olefine <u>14-21</u>	183
9.5.	Darstellung der "gemischten" Dioxane AEO ₂	191
9.5.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift	191
9.5.2.	Photooxygenierung zweier unterschiedlicher Olefine	192
9.6.	Tetrahydrofurane	207
9.6.1.	Allgemeine Vorschrift	207
9.6.2.	2,2,5,5-tetrasubstituierte Tetrahydrofurane <u>83</u>	207
9.7.	1,3-Butadiene	212
9.7.1.	Allgemeine Vorschrift	212
9.7.2.	1,1,4,4-tetrasubstituierte 1,3-Butadiene <u>84</u>	212

10.	Anhang	218
11.	Zusammenfassung	221
12.	Literatur	227

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Einleitung

Vor gut 25 Jahren wurde die Bedeutung von Elektronen-Transfer-Reaktionen durch die grundlegenden Arbeiten von *Weller* (Lit. 1), *Marcus* (Lit. 2) und *Hush* (Lit. 3) deutlich. *H. Taube* legte mit seinen Experimenten an Übergangsmetallkomplexen den Unterschied zwischen "outersphere"- und "innersphere"-Elektronen-Transfer-Reaktionen fest (Lit. 4). Es zeigte sich, daß dieses Konzept auch auf photosensibilisierte Elektronen-Transfer-Reaktionen anwendbar ist, da jede molekulare Einheit, die ein Donor-Akzeptor Paar verbindet und ein Elektron überträgt, ein photochemisches Äquivalent des Brückenliganden einer "innersphere"-Reaktion darstellt. Dennoch begannen erst in den siebziger Jahren zahlreiche Arbeitsgruppen, sich intensiv mit photochemischen Elektronen-Transfer-Reaktionen und sensibilisierten Photooxygenierungen zu befassen, wie einige neuere Reviews zeigen (Lit. 5-7).

Die Photooxygenierung eines organischen Edukts mit Hilfe eines Sensibilisators, läßt sich mit der allgemeinen Gleichung ausdrücken:

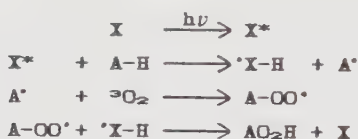


Dabei unterscheidet man zwei Hauptreaktionen der photosensibilisierten Oxidation (Lit. 8). Als Typ I werden Reaktionen bezeichnet, bei denen, nach Anregung des Sensibilisators X, das Substrat A, entweder durch H-Abstraktion oder durch einen

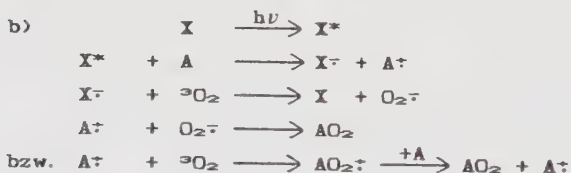


Elektronen-Transfer, von A auf den angeregten Sensibilisator, aktiviert wird. Das reaktive Substrat kann im nächsten Schritt mit molekularem Sauerstoff $^3\text{O}_2$ oder mit dem Superoxidradikal-anion O_2^- abreagieren. Bei Reaktionen vom Typ II dagegen wird durch Energieübertragung vom angeregten Sensibilisatormolekül X^* auf molekularen Sauerstoff als reaktive Spezies Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ gebildet, der seinerseits mit dem Edukt A zum oxygenierten Produkt reagiert.

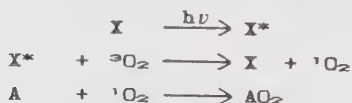
Typ I: a)



b)



Typ II:



Sensibilisierte Photooxygenierungsreaktionen haben in den letzten Jahren in einigen Bereichen von Medizin und Umweltforschung große Bedeutung erlangt.

So ist es, im Rahmen der Photodynamischen Krebstherapie, inzwischen gelungen, mit Hamatoporphyrinderivaten (Hpd) Tumorzellen ausfindig zu machen (rote Fluoreszenz durch UV-Licht) und diese in Gegenwart von Hpd-Farbstoffen abzutöten, indem mit Laserstrahlen direkt in den erkrankten Zellen reaktive Sauerstoffteilchen erzeugt werden, die zum Absterben der Tumorzellen führen (Lit. 9). Als reaktive Sauerstoffspezies

kommen dabei zum Beispiel Superoxidradikalanionen (O_2^-), Singulett-Sauerstoff (1O_2), Hydroxyradikale ($HO^\bullet$) oder $HO_2^\bullet$ in Frage. Die oxidative Schädigung biologischer Systeme durch solche Sauerstoffteilchen wird ganz allgemein als "oxidativer Stress" bezeichnet (Lit. 10).

Photooxidationsreaktionen werden außerdem mit dem Schlagwort "Photochemischer Smog" (Lit. 11) in Verbindung gebracht. Darüber hinaus macht die jüngst beobachtete Abnahme des Ozongehalts in der Stratosphäre (Lit. 12), sowie die Bedeutung des Superoxidradikalanions für die Photochemie des oberflächennahen Meerwassers (Lit. 13), die komplexen Zusammenhänge in der Wechselbeziehung von Sauerstoff und Licht für unsere Erde deutlich.

1.2. Elektronische Zustände des molekularen Sauerstoffs

Molekularer Sauerstoff O_2 liegt im Grundzustand in einer Triplett-Elektronenkonfiguration vor, da die beiden Valenzelektronen die zwei entarteten π -Orbitale π_x^* und π_y^* , gemäß der Hund'schen Regel, einzeln und mit parallelem Spin besetzen. Daraus resultieren die paramagnetischen Eigenschaften und der Diradikalcharakter des Sauerstoffs im Grundzustand, der als ${}^3\Sigma_g^-$ -Zustand (paramagnetisch) bezeichnet wird. Zwei, in nullter Näherung entartete ${}^1\Delta_g$ -Zustände (${}^1\Delta_x$ und ${}^1\Delta_y$), liegen 94,6 kJ/mol (22,6 kcal/mol) über dem ${}^3\Sigma_g^-$ -Zustand. Weiterhin ist ein noch höher elektronisch angeregter Zustand, der ${}^1\Sigma_g^+$ -Zustand (diamagnetisch) von Interesse. Er befindet sich 157,7 kJ/mol (37,7 kcal/mol) über dem Grundzustand (Lit. 14). Sauerstoffmoleküle, die sich in den Zuständen ${}^1\Delta_x$, ${}^1\Delta_y$ oder ${}^1\Sigma_g^+$ befinden, werden als Singulett-Sauerstoff (${}^1\text{O}_2$) bezeichnet.

Tab. 1: Relative Energien und Lebensdauern der energieärmsten Elektronenkonfigurationen des O_2 -Moleküls (Lit. 15):

Zustand	Elektronen- konfiguration (HOMO)		Relative Energie (kJ/mol)	Lebensdauer (Sek.)	
				Gasphase	Lösung
${}^1\Sigma_g^+$	$\uparrow$	$\uparrow$	157,7	7-12	10^{-11} - 10^{-9}
${}^1\Delta_x, {}^1\Delta_y$	$\uparrow\uparrow$	—	94,6	2700	10^{-6} - 10^{-3}
${}^3\Sigma_g^-$	$\uparrow$	$\uparrow$	0,0	∞	∞

1.3. Photooxygenierung mit Singulett-Sauerstoff

Für Reaktionen des angeregten Singulett-Sauerstoffs in Lösung ist der $^1\Delta$ -Zustand verantwortlich, da auf Grund der unveränderten Spinmultiplizität der Übergang $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Delta$ mit hoher Wahrscheinlichkeit abläuft, während der Übergang in den Grundzustand $^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma_g$ spinverboten ist. Auf diese Weise ergibt sich die wesentlich längere Lebensdauer des $^1\Delta$ -Zustands gegenüber dem $^1\Sigma_g$ -Zustand.

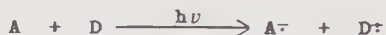
Die Darstellung des Singulett-Sauerstoffs kann über Mikrowellenentladung (Lit. 16) von sauerstoffhaltigen Gasen (O_2 , CO_2 , N_2O , NO), durch Umsetzung von Hypochlorit oder Hypobromit mit Wasserstoffperoxid (Lit. 17), durch Thermolyse von Phosphin-ozoniden (Lit. 18) oder Endoperoxiden (Lit. 19), sowie mit Hilfe von photochemisch angeregten Sensibilisatormolekülen (Lit. 20) erfolgen. Die letzte Methode zur Erzeugung von 1O_2 ist die gebräuchlichste. Durch einen Energie-Transfer vom elektronisch angeregten Sensibilisatormolekül, zum Beispiel Tetraphenylporphin (TPP) oder Bengal Rosa (RB), auf den molekularen Sauerstoff 3O_2 , entsteht Singulett-Sauerstoff.

Als elektrophiles Teilchen kann der Singulett-Sauerstoff mit vielen elektronenreichen Molekülen (Olefine, Amine, Sulfide) reagieren. Für Reaktionen mit $C=C$ -Doppelbindungen sind drei Reaktionstypen bekannt:

- a) [4+2]-Cycloaddition: mit cyclischen und acyclischen 1,3-Dienen reagiert 1O_2 zu 1,4-Endoperoxiden (Lit. 21).
- b) [2+2]-Cycloaddition: mit elektronenreichen oder sterisch stark gehinderten Olefinen können 1,2-Dioxetane gebildet werden (Lit. 22).
- c) En-Reaktion: Olefine mit einem allylständigen Wasserstoffatom reagieren mit 1O_2 zu Allylhydroperoxiden, unter obligatorischer Verschiebung der Doppelbindung (Lit. 23).

1.4. Photosensibilisierter Elektronen-Transfer

Unter einer photochemischen Elektronen-Transfer-Reaktion versteht man die Elektronenübertragung von einem Donor D auf einen Akzeptor A unter Mitwirkung von Licht.

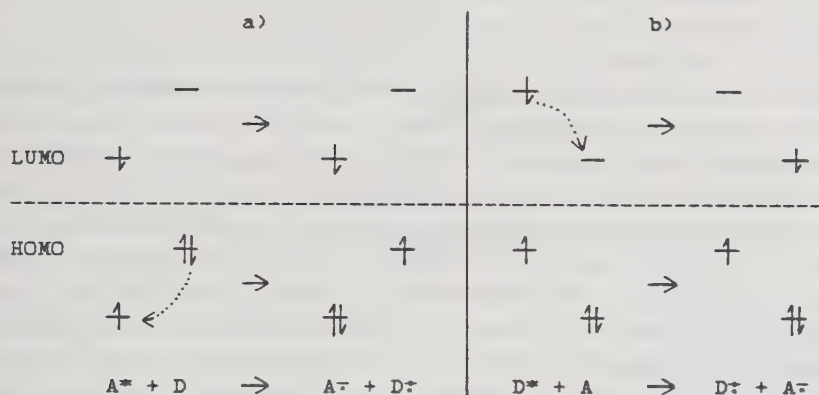


Die Aufgabe des Lichts ist es dabei, den Donor oder den Akzeptor in einen elektronisch angeregten Zustand D^* bzw. A^* zu versetzen. Die Reaktion von D^* (bzw. A^*) mit A (bzw. D) führt dann zu den Radikationen D^+ bzw. A^- . Auch die Anregung eines Donor-Akzeptor-Komplexes (Charge-Transfer-Komplex) kann zu solvens-getrennten Radikationen führen. Werden D^* bzw. A^* in der anschließenden, chemischen Reaktion nicht verbraucht, sondern in den Ausgangszustand zurückversetzt, um erneut elektronisch angeregt zu werden, so bezeichnet man sie als Sensibilisatoren.

Moleküle in einem elektronisch angeregten Zustand zeichnen sich gegenüber ihrem Grundzustand durch ein erhöhtes Oxidations- bzw. Reduktionsvermögen aus, da in erster Näherung die Ionisierungsenergie des Donors um die Anregungsenergie verringert, und die Elektronenaffinität des Akzeptors um diesen Betrag vergrößert ist. Durch diesen Energiegewinn werden also Elektronenübergänge möglich, die im Grundzustand stark endotherm wären (Lit. 24a,b). In Abbildung 1 sollen mit einer einfachen Grenzoritalbetrachtung die energetischen Verhältnisse veranschaulicht werden, die bei der Bildung eines Radikalkations D^+ und eines Radikalanions A^- aus

- a) einem angeregten Akzeptor A^* und einem Donor bzw. aus
 - b) einem angeregten Donor D^* und einem Akzeptor
- vorliegen.

Abb. 1: Energetik der Bildung von A^- und D^+ aus A^*+D bzw. D^*+A

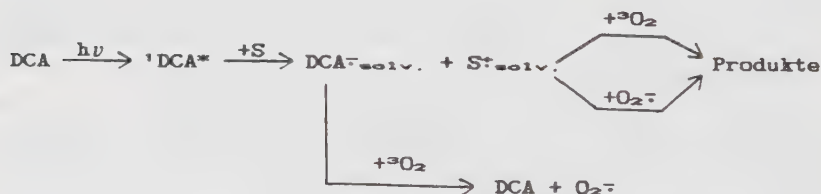


Elektronenübertragungsreaktionen werden nur in polaren Lösungsmitteln beobachtet, da hier die Dissoziation eines Primärkomplexes $[A^-\cdots D^+]$ in getrennte Radikationen $[A^{\cdot-}] + [D^{\cdot+}]$ durch Solvation begünstigt wird. Dagegen werden im unpolaren Medium meist hoch polarisierte angeregte Komplexe $[A^{\cdot-}\cdots D^{\cdot+}]^*$, sogenannte Exciplexe, gebildet; beim Übergang in den Grundzustand wird im allgemeinen eine strukturlose, bathochrom verschobene Emissionsbande beobachtet (Lit. 25a).

Soweit wir sehen, wurden als Sensibilisatoren für Elektronentransfer-induzierte Photooxygenierungen nur solche Verbindungen eingesetzt, die als Elektronenakzeptoren (Abb. 1a) wirken. Als besonders geeignet erwiesen sich Cyanaromaten.

1.5. Cyanaromaten-sensibilisierte Elektronen-Transfer-Photooxygenierung

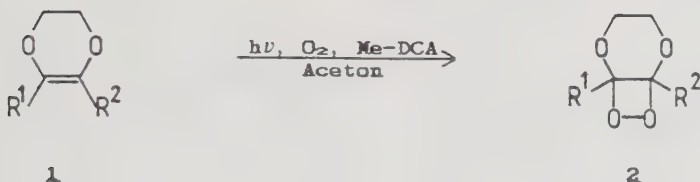
Photochemische Anregung eines cyanaromatischen Sensibilisators wie 9,10-Dicyananthracen (DCA) erzeugt einen Singulettangeregten Sensibilisator ($^1\text{DCA}^*$), der gegenüber geeigneten Substraten (S) als Elektronenakzeptor wirkt. In polaren Lösungsmitteln entstehen so ein solvatisiertes Radikalkation des Substrats und ein solvatisiertes Radikalanion des Sensibilisators. Ist Sauerstoff zugegen, dann erfolgt ein sekundärer Elektronen-Transfer vom DCA-Radikalanion auf $^3\text{O}_2$ zum Superoxidradikalanion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) unter Rückbildung von DCA. Dadurch ergibt sich für das Radikalkation des Substrats prinzipiell die Möglichkeit, entweder mit molekularem Sauerstoff oder mit $\text{O}_2^{\cdot-}$ zu oxygenierten Produkten abzureagieren.



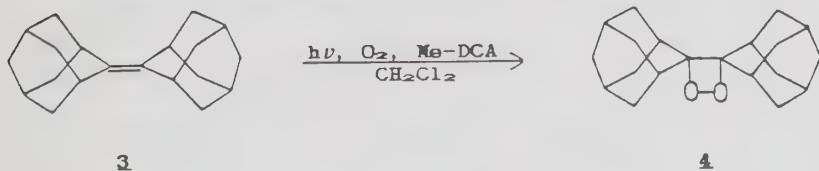
Die Reaktion über ein $\text{O}_2^{\cdot-}$ wurde 1980 von Foote für die Photooxidation von Tetraphenylethylen vorgeschlagen (Lit. 25a).

In der folgenden Zeit wurden DCA-sensibilisierte Photooxygenierungen von mehreren Arbeitsgruppen intensiv untersucht. Als elektronenreiche Substrate boten sich dabei unter anderem tetrasubstituierte Olefine an.

So belichteten *Schaap* und seine Mitarbeiter (Lit. 26) verschiedene 2,3-disubstituierte 1,4-Diox-2-ene **1** in Aceton unter Sauerstoff mit 2-Methyl-9,10-dicyananthracen als Sensibilisator. Sie erhielten die entsprechenden instabilen Dioxetane **2** und bestimmten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Ausbeuten ($\text{R}^1=\text{R}^2=4\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$: 45%; $\text{R}^1=\text{R}^2=3\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$: 53%; $\text{R}^1=\text{R}^2=4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$: 61%).

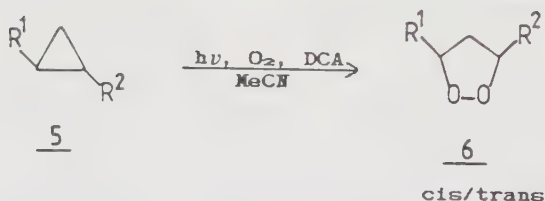


Die Photooxidation des sterisch anspruchsvollen Adamantyliden-adamantans **3** führte unter ähnlichen Bedingungen in Methylenchlorid zu 88% des stabilen Dioxetans **4**, das bisher nur über eine Typ-II-Photooxygenierung mit Singulett-Sauerstoff erhältlich war (Lit. 27).

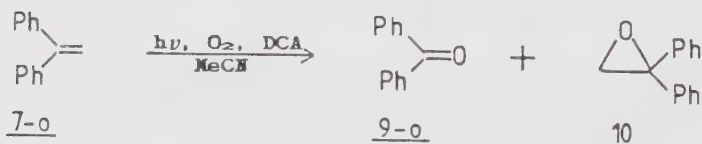


Da die Umsetzungen von **1** und **3** mit $^1\text{O}_2$ aber ebenfalls die Dioxetane **2** bzw. **4** liefern, und DCA ein sehr effektiver Sensibilisator für die Bildung von $^1\text{O}_2$ ist (Lit. 84), ist die Bildung von **2** bzw. **4** als Elektronen-Transfer-induzierte Photooxygenierung nicht sicher (vgl.: Lit. 25b)

über die Elektronen-Transfer-Photooxygenierung von donorsubstituierten 1,2-Diarylcyclopropanderivaten 5 in Acetonitril, in Anwesenheit von DCA und Sauerstoff, berichteten *Mizuno* und *Otsuji* (Lit. 28). Die Autoren erhielten die entsprechend substituierten Dioxolane 6 (z.B.: $R^1=4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $R^2=4\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$; $R^1=R^2=4\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$; $R^1=4\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$, $R^2=4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$) als cis/trans-Isomerengemisch in Ausbeuten von 90-95%.

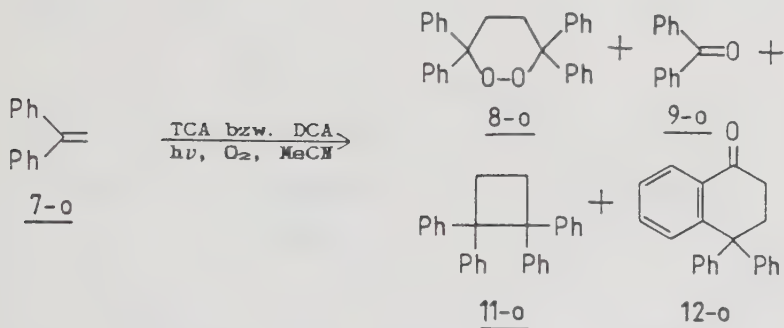


Die Untersuchung der DCA-sensibilisierten Photooxygenierungsreaktion von 1,1-Diphenylethylen 7-o, in Acetonitril, begannen *Foote* und seine Mitarbeiter. Sie isolierten die oxygenierten Produkte Benzophenon 9-o und 2,2-Diphenyloxiran 10 (Lit. 25a).

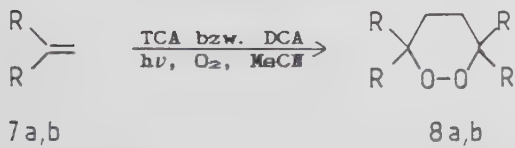


Dagegen fanden *Mattes* und *Farid* bei der TCA- bzw. DCA-sensibilisierten Photooxidation von 7-o in MeCN neben dem Hauptprodukt Benzophenon 9-o, vor allem 3,3,6,6-Tetraphenyl-

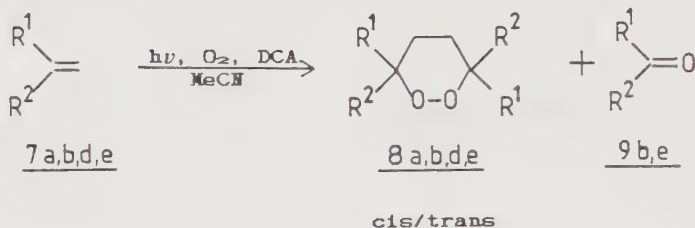
1,2-dioxan 8-o. Ferner erhielten sie geringe Mengen an 1,1,2,2-Tetraphenylcyclobutan 11-o und 4,4-Diphenyl-3,4-dihydronaphthalin-1(2H)-on 12-o, jedoch kein Oxiran 10 (Lit. 6).



Unter denselben Bedingungen wurden anschließend von den gleichen Autoren die elektronenreichen, donorsubstituierten 1,1-Diarylethylene 7a (R=4-Me₂NC₆H₄) und 7b (R=4-H₃COC₆H₄) photooxidiert. Als Produkte wurden ausschließlich die 1,2-Dioxane 8a und 8b in hohen Ausbeuten gefunden (Lit. 6, 29).



Unabhängig von diesen Ergebnissen photooxidierten zur selben Zeit *Gollnick* und *Schnatterer* die 1,1-Diarylolefine 7a, 7b, 7d ($R^1=4-H_3COC_6H_4$; $R^2=C_6H_5$) und 7e ($R^1=4-H_3COC_6H_4$; $R^2=4-Cl-C_6H_4$) in sauerstoffsättigtem Acetonitril, mit DCA als Sensibilisator.



Dabei wurden als Hauptprodukte die 1,2-Dioxane 8a,b,d,e in einer Ausbeute von 90-100% erhalten. Waren R^1 und R^2 verschieden, dann erhielt man ein Isomerengemisch der Dioxane 8. Bei den Photooxygenierungen von 7b und 7e entstand als Nebenprodukt wenig 1,1'-Diarylketon 9b und 9e (Lit. 30, 31).

1.6. Problemstellung

Ausgehend von den Ergebnissen von *Gollnick* und *Schnatterer*, hatte die vorliegende Arbeit folgende Zielsetzungen:

- a) An Hand einer Vielzahl von Donor- und Akzeptor-substituierten 1,1-Diarylethylenen sollte untersucht werden, welchen Einfluß die einzelnen Substituenten bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung auf die Produktbildung ausüben. Dabei wurden para-, ortho- und meta-substituierte Arylreste eingesetzt. Von den Ergebnissen erhoffte man sich Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus.

- b) Weiterhin sollte geklärt werden, ob die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung anderer Olefine 1,2-Dioxane liefert, und inwieweit hierfür eine Elektronen-Transfer-Reaktion verantwortlich ist. Dazu wurden Monoarylolefine (α -substituierte Styrole), 1,1-Diarylethylene, deren Arylreste zu einem Ringsystem verbunden waren, sowie 1,1-Diarylolefine eingesetzt, die in der 2-Position des Olefinsystems eine Phenyl- bzw. Methylgruppe als Substituenten trugen.
- c) Wie gezeigt werden wird, verläuft die 1,2-Dioxanbildung über einen relativ komplizierten Kettenmechanismus. Zur weiteren Abklärung dieses Mechanismus wurden Olefingemische aus zwei unterschiedlichen 1,1-Diarylolefinen der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung unterzogen. Es galt festzustellen, ob dabei aus den Ethylenen A und B, neben den erwarteten 1,2-Dioxanen A_2O_2 und B_2O_2 , auch "gemischte Dioxane" ABO_2 entstehen und wie die Synthese von ABO_2 forciert werden kann.

2. Ausgangsverbindungen

Als Ausgangsverbindungen für die DCA-sensibilisierten Photo-oxygenierungen dienten Ethylene des Typs $R^1R^2C=CHR^3$. Sie lassen sich auf Grund ihrer Substituenten in drei verschiedene Gruppen einteilen:

Die erste Gruppe bilden die 1,1-Diarylolefine 7. R^1 und R^2 sind bei diesen Ethylenen substituierte Phenylringe (z.B. Anisyl-, Toly-, Phenoxyphenylgruppen usw.), R^3 ist in allen Fällen ein Wasserstoffatom.

Die zweite Gruppe besteht aus den 1-Anisylefinen 13. Sie tragen als Substituent R^1 ausnahmslos einen Anisylrest, als R^2 besitzen sie unter anderem Alkyl-, Halogen- und Cyclopropylgruppen. R^3 ist auch hier ein H-Atom.

Die dritte Gruppe umfaßt die Ethylene 14-21. Hier sind diejenigen Verbindungen aufgeführt, die nicht zu den Olefinen 7 und 13 gezählt werden können, da entweder R^1 und R^2 miteinander verbunden sind, R^1 keine Anisylgruppe enthält oder schließlich die 2-Position des Ethylens mit einem Rest (R^3 =Methyl bzw. Phenyl) substituiert ist.

Die Darstellung der gewünschten Ethylene, die fast alle literaturbekannt sind, erfolgte meistens über eine Grignard- oder Wittig-Reaktion aus den entsprechenden Ketonen. In einigen Fällen wurde eine Variante der Grignard-Reaktion über halogenierte Aromaten und Ethylacetat gewählt, da das Keton nicht ohne weiteres zugänglich war.

Die detaillierte Darstellungsmethode der einzelnen Olefine, ihre Schmelz- bzw. Siedepunkte, sowie die dazugehörigen Literaturdaten sind in Kapitel 9.3. ausführlich beschrieben.

In den folgenden Tabellen 2-4 sind alle in dieser Arbeit eingesetzten Olefine mit ihren Oxidationspotentialen, die eine entscheidende Rolle für die Elektronenübertragung spielen,

aufgelistet. Die angegebenen Oxidationspotentiale sind irreversibel und wurden mit cyclischer Voltammetrie gegen die Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) in Acetonitril gemessen (siehe Kap. 9.1.).

Tab. 2: 1,1-Diarylolefine 7

Olefin 7	R ¹	R ²	E ^{ox} (V)
a	4-((H ₃ C) ₂ N)-C ₆ H ₄	4-((H ₃ C) ₂ N)-C ₆ H ₄	0,66
b	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	1,32
c	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	1,38
d	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1,39
e	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	4-(Cl)-C ₆ H ₄	1,44
f	2-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	2-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	1,46
g	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	4-(O ₂ N)-C ₆ H ₄	1,53
h	4-(H ₅ C ₆ O)-C ₆ H ₄	4-(H ₅ C ₆ O)-C ₆ H ₄	1,54
i	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	1,66
k	4-(D ₃ C)-C ₆ H ₄	4-(D ₃ C)-C ₆ H ₄	1,66
l	3-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	3-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	1,75
m	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1,75
n	2,4-((H ₃ C) ₂)-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	1,79
o	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1,88
p	4-(Cl)-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1,89
q	4-(Cl)-C ₆ H ₄	4-(Cl)-C ₆ H ₄	1,90
r	4-(O ₂ N)-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2,02
s	4-(O ₂ N)-C ₆ H ₄	4-(O ₂ N)-C ₆ H ₄	2,32

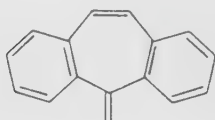
Tab. 3: 1-Anisylolefine 13

Olefin 13	R ¹	R ²	E _{ox} (V)
a	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	Cyclopropyl	1,35
b	"	(CH ₃) ₃ SiO	1,35
c	"	H ₃ C	1,39
d	"	H	1,48
e	"	Cl	1,50
f	"	2-Thienyl	1,52
g	"	H ₃ CO	1,96

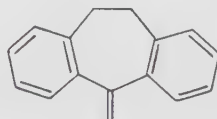
Tab. 4: Olefine 14 - 21

Olefin	R ¹	R ²	R ³	E _{ox} (V)
14 ^(A)	C ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₄		H	1,51
15 ^(B)	C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₄		H	1,81
16	Cyclopropyl	2-Thienyl	H	1,48
17	Cyclopropyl	Cyclopropyl	H	1,74
18	Cyclopropyl	C ₆ H ₅	H	1,93
19	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ SiO	H	1,84
20	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1,17
21	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	CH ₃	1,29

(A) Strukturformel von 14:



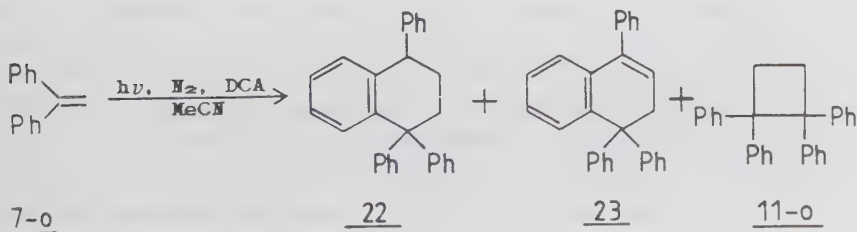
(B) Strukturformel von 15:



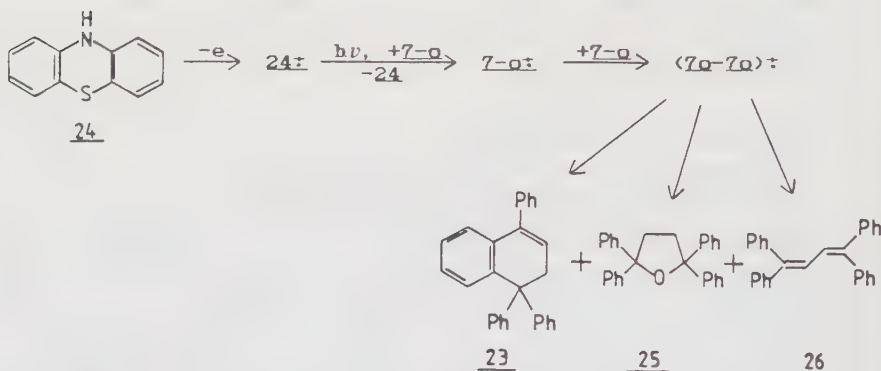
3. Photochemische Elektronen-Transfer-Reaktionen (Literaturübersicht)

Mit einigen in dieser Arbeit benutzten Olefinen sind Elektronen-Transfer-Reaktionen beschrieben worden, die in Abwesenheit von O_2 (z.B. unter N_2 -Atmosphäre) ablaufen. Diese sollen hier kurz diskutiert werden, da sie eventuell bei den unter O_2 ausgeführten Belichtungen als Nebenreaktionen auftreten können.

1,1-Diphenylethylen 7-o ist von den Olefinen 7 das am besten untersuchte System. Die durch Methyl-4-cyanobenzoat in Acetonitril photosensibilisierte Dimerisierung von 7-o zum 1,4,4-Triphenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 22 beschrieben 1973 Arnold und Neunteufel (Lit. 32). Mit 1,4-Dicyanobenzol und Phenanthren erhielten Pac und seine Mitarbeiter 22 in einer Ausbeute von 89% (Lit. 33). Selbst mit einem Metallsalz, wie $[Fe(2,2'-bipyridyl)_3](ClO_4)_3$, ist die Bildung des Naphthalinderivats 22 aus 7-o möglich (Lit. 34). Mattes und Farid (Lit. 6, 29, 35) beobachteten bei der durch TCA bzw. DCA photosensibilisierten Dimerisierung von 7-o in Acetonitril neben der bereits bekannten Verbindung 22 als weiteres [2+4]-Cyclodimerisationsprodukt das 1,4,4-Triphenyl-3,4-dihydronaphthalin 23, sowie zusätzlich das [2+2]-Cyclodimerisationsprodukt 1,1,2,2-Tetraphenylcyclobutan 11-o.



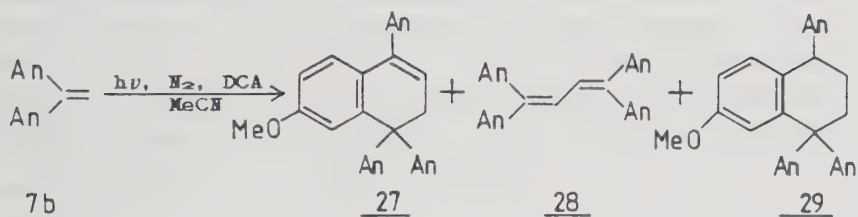
Von *Moutet* und *Reverdy* schließlich wurde auf elektrochemischem Weg aus Phenothiazin 24 ein Radikalkation 24⁺ erzeugt, das in einem photosensibilisierten Elektronen-Transfer mit 7-q das Radikalkation 7-q⁺ bildet. 7-q⁺ addiert sich an ein zweites Olefin zum 1,4-Radikalkation (7q-7q)⁺, welches zu 23, 2,2,5,5-Tetraphenyltetrahydrofuran 25 und 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien 26 weiterreagiert (Lit. 36).



Die Produktbildung wird folgendermaßen erklärt: die Oxidation des dimeren Radikalkations (7q-7q)⁺ durch ein Sensibilisatorradikalkation 24⁺ führt zum Dikation, die nachfolgende doppelte Deprotonierung zu 26. Um 23 zu erhalten, ist vor dem Oxidationsschritt lediglich eine 1,6-Cyclisierung von (7q-7q)⁺ nötig. Das Tetrahydrofuran 25 soll durch Addition von Wasser an (7q-7q)⁺, anschließende Oxidation, Cyclisierung und zweifache Deprotonierung entstehen.

Photodimerisierungsreaktionen einer Reihe anderer 1,1-Diarylolefine wurden untersucht. So belichteten *Mattes* und *Farid* die Ethylene 7a und 7b in Acetonitril mit DCA als Sensibilisator. Sie stellten fest, daß die Verbindung 7a keine Dimeren bildete, während mit 7b zwei Dehydrodimere auftraten: das der Verbindung 23 analoge Dihydronaphthalin 27, und Tetra-(4-methoxyphenyl)-1,3-butadien 28. Ein Tetrahydronaphthalinderivat 29 (der Ver-

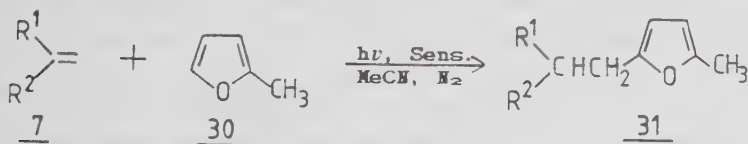
bindung 22 entsprechend) wurde nur in geringer Menge gefunden, ein Cyclobutanderivat entstand nicht (Lit. 29).



(An=4-(H₃CO)-C₆H₄)

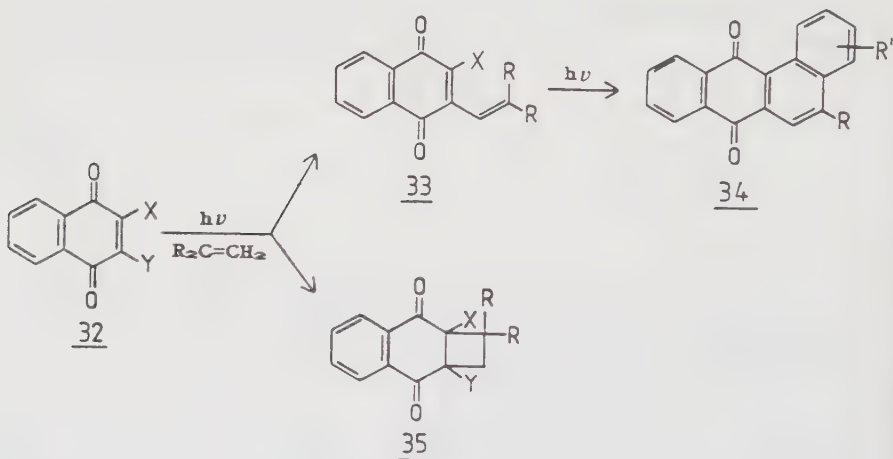
Die Belichtung von 7b mit dem Phenothiazinradikalkation 24⁺ erbrachte ausschließlich das Butadien 28, aus 7i entstanden die Toly Analoga von 27 und 28 (Lit. 36).

Über die Photoreaktionen einiger Diarylolefine 7 mit 5-Ring-Heteroaromaten (Furane, Pyrrole) berichten Mizuno und Otsuji (Lit. 37). Mit 1-Cyanonaphthalin als Sensibilisator gelingt in Acetonitril eine photosensibilisierte Addition von 1,1-Diphenylethylen 7-q an 2-Methylfuran 30 zum 5-(2,2-Diphenylethyl)-2-methylfuran 31-q. Die Ausbeute beträgt 87%.



Die Olefine 7b, 7i und 7q werden unter den gleichen Reaktionsbedingungen in Ausbeuten von 80%, 34% und 49% an das Methylfuran 30 addiert. Dabei entstehen die Verbindungen 31b (R¹=R²=Anisyl), 31i (R¹=R²=Tolyl) und 31q (R¹=R²=p-Cl-C₆H₄).

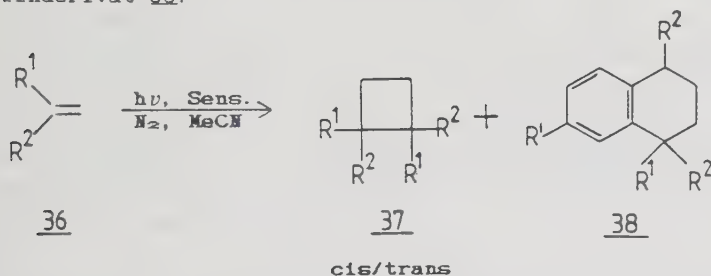
Die Belichtung von 2,3-disubstituierten 1,4-Naphthochinon-derivaten 32 in Benzol in Gegenwart von Diarylolefinen 7 führt, je nach Substitution von 7, entweder über eine Zwischenstufe 33 zum Benzfalanthracen-7,12-dion 34 oder zum Cyclobutanaddukt 35 (Lit. 38).



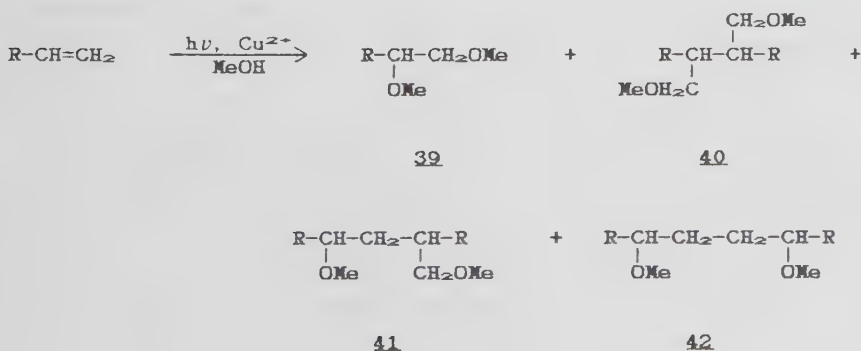
Die elektronenreichen Olefine 7b und 7i bilden hierbei mit 2,3-Dichlornaphthochinon 32 ($x=y=Cl$) als Hauptprodukt 34b ($R=Anisyl$, $R'=OCH_3$) und 34i ($R=Tolyl$, $R'=CH_3$), aber kein Cyclobutanaddukt 35. Dagegen entstehen aus den elektronenarmen Ethylenen 7-q und 7q die Verbindungen 34-q und 35-q ($R=C_6H_5$, $R'=H$), sowie 34q und 35q ($R=Cl-C_6H_4$, $R'=Cl$) im Verhältnis von etwa 1:2.

Die Umsetzung von 2-Brom-3-methoxy-1,4-naphthochinon 32 ($x=OCH_3$, $y=Br$) mit 1,1-Dicyclopropylethylen 17 ergibt als Hauptprodukte in etwa gleichen Mengen die Verbindung 33 ($R=Cyclopropyl$) und ein 4-Cyclopropyl-3-pentenylbromid, das unter Aufbrechen eines Dreirings entstanden ist (Lit. 39).

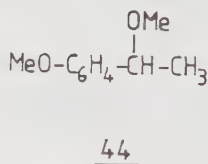
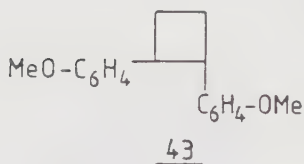
Eingehend untersucht wurde in den letzten Jahren die photochemische Dimerisierungsreaktion von Styrolderivaten (Lit. 40). So liefern die 1,2,4,5-Tetracyanobenzol-sensibilisierten Belichtungen von Styrol 36 ($R^1=C_6H_5$, $R^2=H$, $R^3=H$), p-Methylstyrol ($R^1=H_3C-C_6H_4$, $R^2=H$, $R^3=H_3C$) und α -Methylstyrol ($R^1=C_6H_5$, $R^2=H_3C$, $R^3=H$) jeweils ein cis/trans-Isomerengemisch der Cyclobutane 37 und als Hauptprodukt ein 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalinderivat 38.



Kojima und seine Mitarbeiter untersuchten die photochemische Elektronen-Transfer-Reaktion zwischen Styrolen und Metallsalzen in Methanol (Lit. 42). Sie belichteten Styrol ($R=C_6H_5$) mit $Cu(ClO_4)_2$ und fanden ein dimethoxyliertes Monomeres 39 als Hauptprodukt, sowie die α,α -, α,β - und β,β -verknüpften, dimethoxylierten Dimere 40, 41 und 42. Außerdem konnten sie zeigen, daß elektronenliefernde Substituenten R die Bildung des β,β -Dimeren 42 fördern, während Elektronenakzeptoren das α,α -Dimere 40 begünstigen.



Dementsprechend wurde bei der Belichtung von p-Methoxystyrol 13d (R=Anisyl), neben Spuren von 39, als Hauptprodukt das β,β -Dimere 42 isoliert. Während die dimeren Verbindungen 40 und 41 nicht gebildet wurden, fand man als weitere Nebenprodukte in kleinen Mengen ein trans-1,2-(4-Methoxyphenyl)-cyclobutan 43 und die Verbindung 44.



Das Cyclobutan 43 entstand, nebenbei bemerkt, als einziges Produkt bei der unter N_2 durchgeführten Belichtung von 13d in Acetonitril mit 1,4-Dicyanobenzol als Sensibilisator (Lit. 40).

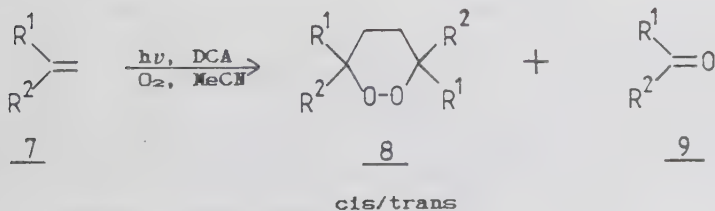
4. DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von Olefinen

4.1. Photooxygenierung von 1,1-Diarylethylenen

Die in Tabelle 2 (S. 15) aufgeführten 1,1-Diarylolefine 7 umfassen sowohl die elektronenreichen, para- bzw. ortho-substituierten Ethylene 7a-k und 7m,n als auch die elektronenarmen, teils Akzeptor-substituierten Ethylene 7l und 7o-s. Da die Photooxidation dieser beiden Olefintypen zu unterschiedlichen Produkten führt, werden sie im folgenden getrennt behandelt. Eine Zuordnung der entsprechenden Substituenten R¹ und R² findet sich in Tabelle 2.

4.1.1. Photooxygenierung der elektronenreichen 1,1-Diaryl-ethylene

Bei der Belichtung der Olefine 7a-k und 7m,n (0,025-0,05 Mol/l) in O₂- bzw. Luft-gesättigtem Acetonitril bei 13°C werden in Gegenwart von DCA 0,5 Moläquivalente Sauerstoff aufgenommen. Hierbei entstehen die 1,2-Dioxane 8a-k und 8m,n in Ausbeuten von 85-100%. Als Nebenprodukte findet man bis zu 15% der entsprechenden Diarylketone 9 (Tab. 5).



Die DCA-sensibilisierte Dioxanbildung gelingt nur im polaren Medium, wie Acetonitril oder Aceton. Die Geschwindigkeit der Photooxygenierung und die Ausbeute an Dioxan sind außerordentlich stark von der Reinheit des verwendeten Lösungsmittels abhängig (siehe Kap. 9.2.3.). So können geringe Verunreinigungen oder Spuren von Wasser die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme beträchtlich herabsetzen und gleichzeitig eine kräftige Zunahme der Ketonbildung auf Kosten der Dioxane bewirken.

Während die symmetrischen Olefine 7a,b,f,h,i,k jeweils nur ein sterisch einheitliches Dioxan 8 bilden ($R^1=R^2$), entstehen bei den unsymmetrischen Ethylenen 7c,d,e,g,m,n die jeweiligen 1,2-Dioxane 8 als cis/trans-Isomerengemische ($R^1 \neq R^2$) im Verhältnis von etwa 1:1.

In Abhängigkeit von den Substituenten R^1 und R^2 findet man auch ein stark unterschiedliches Kristallisationsverhalten. Die symmetrischen Dioxane 8 fallen alle bereits während der Belichtung in MeCN als feiner, farbloser Niederschlag aus, sind in Methanol oder Ethanol unlöslich und lassen sich aus Lösungsmittelgemischen, wie Essigester/Ethanol (1:5) oder Tetrahydrofuran/Ethanol (1:5) gut umkristallisieren. Die unsymmetrischen Vertreter der Peroxide 8 dagegen bleiben, mit Ausnahme von 8n, während der Belichtung in Acetonitril gelöst und können nach dem Abrotieren des Lösungsmittels mit Methylenchlorid/Methanol (1:5) gefällt werden. Auf diese Weise erhält man einen gelben Feststoff, nämlich ein Isomerengemisch von 8, das stark mit DCA und eventuell mit Spuren von Keton 9 verunreinigt ist. Während sich das Keton leicht mit Methanol entfernen läßt, kann man das unsymmetrisch substituierte Dioxan nur durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Essigester/Ethanol (1:5) oder durch Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Toluol bzw. mit einer Toluol/Chloroform-Mischung vom DCA befreien. Beim Umkristallisieren verändert sich in der Regel das Verhältnis des Isomerengemisches, da sich das besser lösliche Isomere im Lösungsmittel anreichert. Dadurch variieren auch die Schmelzbereiche der cis/trans-Mischungen ziemlich stark.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse aus den Photooxygenierungen der elektronenreichen Ethylene 7 zusammengefaßt. Die Produktverteilung wurde (nach vollständiger Abreaktion des Olefins) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (siehe Kap. 9.2.6.). Die Ausbeuten sind auf das umgesetzte Ethylen bezogen, wobei berücksichtigt wurde, daß aus einem Molekül Olefin 7 nur ein halbes Molekül Dioxan 8, jedoch ein Molekül Keton 9 gebildet werden kann.

Bei den Dioxanen 8e,m,n ist es gelungen, das Isomerengemisch mit Hilfe von Säulenchromatographie und anschließender fraktionierter Kristallisation in die beiden Komponenten aufzutrennen. Wie in Kap. 5.2.3. am Dioxan 45a mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 12, S. 60) gezeigt wird, besitzt das höher schmelzende Isomere von 45a trans-Struktur. Daher ordneten wir bei allen 1,2-Dioxanen dem Isomeren mit dem höheren Schmelzpunkt eine trans-Struktur zu.

Nur einige der 1,2-Dioxane 8 sind bereits bekannt: so wurde das Tetraanisylldioxan 8b bereits 1947 von Wittig und Gauss gefunden (Lit. 43). Sie ließen eine Lösung von 7b mit einem Überschuß an Benzaldehyd etwa ein Jahr an der Luft stehen und erhielten 8b in einer Ausbeute von 4%!

1969 stellten Ledwith und seine Mitarbeiter (Lit. 44) bei der Behandlung einer methanolischen Lösung von 7a mit Cu(NO₃)₂ in Gegenwart von Sauerstoff (ohne Mitwirkung von Licht) das Dioxan 8a her, das sie allerdings für ein Cyclobutanderivat hielten (Lit. 6).

1978 synthetisierte Haynes die Dioxane 8b und 8i durch Belichten der C-T-Komplexe 7b/SbCl₅ und 7i/SbCl₅ in O₂-haltigem CH₂Cl₂ bei -40°C (Lit. 45).

Wie in Kap. 1.4. erwähnt, wurden 8a und 8b von Mattes und Farid durch TCA-sensibilisierte Photooxygenierung (Lit. 6, 29), die Dioxane 8a,b,d,e durch DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von Gollnick und Schnatterer dargestellt (Lit. 30, 31).

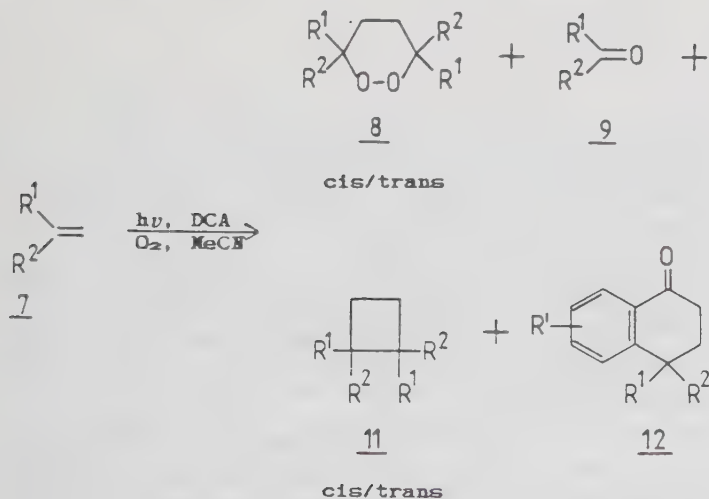
Tab. 5: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der elektronenreichen 1,1-Diarylolefine 7a-k,m,n in MeCN bei 13°C

Olefin <u>7</u> ^(A)	Produktverteilung ^(B)		isolierte Ausbeute	Smp.
	<u>g</u> (%)	<u>q</u> (%)	<u>g</u> (%)	<u>g</u> (°C)
a	100	0	88	181-182
b	97	3	90	211-212
c	95	5	78	188-192 ^(C)
d	100	0	94	133-144 ^(C)
e	90	10	77	175-187 ^(C) , ^(D)
f	90	10	79	216-217
g	90	10	76	189-191 ^(C)
h	97	3	86	168-170
i	90	10	78	212-213
k	90	10	74	212-213
m	85	15	75	165-177 ^(C) , ^(D)
n	85	15	68	196-203 ^(C) , ^(D)

- (A) Olefin 7 besitzt die allgemeine Formel $R^1R^2C=CH_2$; eingesetzte Konzentration: 0,025 Mol/l; die Substituenten R^1 und R^2 sind in Tabelle 2 auf Seite 15 beschrieben.
- (B) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.
- (C) Isomerengemisch (cis/trans); entspricht nach dem Umkristallisieren oft keiner 1:1-Mischung mehr.
- (D) Cis- und trans-Isomere konnten isoliert werden; der höher schmelzenden Verbindung wurde die trans-Form zugeordnet.
ga: 188-190°C; 177-179°C; gm: 188-190°C; 171-172°C;
gn: 213-214°C; 128-130°C;

4.1.2. Photooxygenierung der elektronenarmen 1,1-Diarylethylene

Die Olefine 7l und 7o-s werden zu den elektronenarmen Verbindungen der Tabelle 2 (S. 15) gezählt. Die Photooxygenierung dieser Ethylene in Acetonitril (0,025-0,05 Mol/l; 13°C) in Gegenwart von DCA und Sauerstoff liefert die entsprechenden Dioxane 8 nicht mehr oder nur noch als Nebenprodukte. Hauptprodukte werden die Ketone 9. Als weitere Nebenprodukte treten Cyclobutanderivate 11 und Tetralone 12 auf. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind wesentlich geringer als diejenigen der elektronenreichen Ethylene 7a-k,m,n und die Sauerstoffaufnahme beläuft sich auf mehr als 0,5 Moläquivalente O₂.



Im Falle des Olefins 7p (R'¹≠R'²) entstehen cis/trans-Isomerengemische von 8p und 11p. R' im Tetralon 12p entspricht dem Substituenten am Phenylring von R' oder R², sodaß zwei verschiedene Tetralone 12p entstehen (vgl. Kap. 6). Die folgende Tabelle 6 faßt die Ergebnisse der Photooxygenierung der elektronenarmen 1,1-Diarylolefine zusammen.

Tab. 6: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der elektronenarmen 1,1-Diarylolefine 7l und 7o-s in MeCN bei 13°C

Olefin <u>7</u> (^A)	Produktverteilung ^(B)				isolierte Ausbeute	Smp.
	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>8</u>	<u>8</u> (°C)
<u>l</u>	<5%	50%	-	25% ^(E)	<1%	213-215
<u>o</u>	30%	50%	10% ^(F)	10% ^(F)	17%	247-248
<u>p</u>	25%	50%	10% ^(G)	10% ^(G)	13%	191-194 ^(C)
<u>q</u>	20%	70%	10% ^(H)	-	10%	248-250
<u>r</u>	-	80% ^(D)	-	-	-	-
<u>s</u>	-	20% ^(D)	-	-	-	-

- (A) Olefin 7 besitzt die allgemeine Formel $R^1R^2C=CH_2$; eingesetzte Konzentration: 0,025 Mol/l; die Substituenten R^1 und R^2 sind in Tabelle 2 auf Seite 15 beschrieben.
- (B) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.
- (C) Isomerengemisch (cis/trans); entspricht nach dem Umkristallisieren oft keiner 1:1-Mischung mehr.
- (D) Nach Zugabe einer äquimolaren Menge des Elektronen-Transfer-Mediators Biphenyl;
- (E) 12l: Smp. 109-110°C
- (F) 11o: Smp. 111-112°C; 12o: Smp. 184-185°C; siehe S. 29.
- (G) 11p: ¹H-NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen; 12p: Gemisch aus zwei Tetralonderivaten 12p^a und 12p^b; Smp. 144-148°C; siehe S. 30.
- (H) 11q: Smp. 79-80°C.

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, liefert die Photooxygenierung des in meta-Position substituierten Olefins 7l ($R^1=R^2=3\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$), im Gegensatz zu den para- bzw. ortho-substituierten Analoga 7b und 7f, so gut wie kein Dioxan mehr. Als dimeres Produkt findet man dafür das Tetralon 12l (mit $R^1=\text{MeO}$, am C₇-Kohlenstoffatom), das über eine intramolekulare 1,6-Cyclisierung des intermediären 1,4-Radikalkations (7l-7l)⁺ entsteht (siehe Kap. 6).

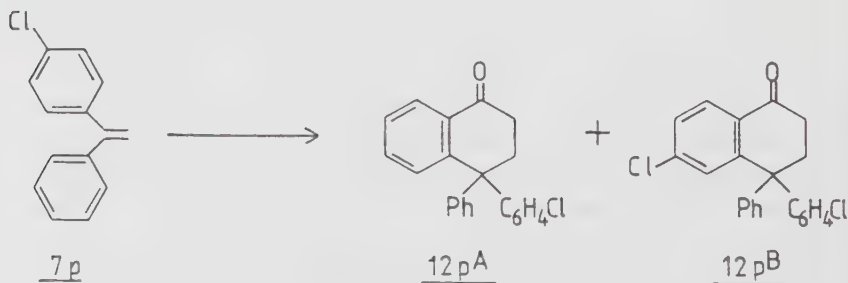
Die Photooxygenierung von 7-q liefert als Hauptprodukt Benzophenon 9-q in einer Ausbeute von etwa 50%. Als Nebenprodukte entstehen circa 30% Dioxan 8-q und jeweils 10% Cyclobutan 11-q und Tetralon 12-q. Während *Gollnick* und *Schnatterer* die gleichen Produkte fanden (Lit. 31), sollten nach *Eriksen* und *Foot* nur Benzophenon 9-q und 2,2-Diphenyloxiran 10 entstehen (Lit. 25a). *Mattes* und *Farid* berichteten 1983, unter Bezugnahme auf eigene, unveröffentlichte Ergebnisse, von 8-q und 9-q als Haupt- und von 11-q und 12-q als Nebenprodukte der TCA-sensibilisierten Photooxygenierung des Olefins 7-q (Lit. 6). Drei Jahre später korrigierten sie sich dahingehend, daß bei der DCA- bzw. TCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 7-q in Acetonitril lediglich 8-q, 9-q und 11-q entstünden; die Bildung von 12-q würde durch die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff verhindert (Lit. 29). Dies widerlegen jedoch unsere Ergebnisse eindeutig (s. o. und Tab. 6), die außerdem ergaben, daß eine Konzentrationserhöhung von 7-q die Bildung der Dimerisierungsprodukte 8-q, 11-q und 12-q gegenüber der Benzophenonbildung (9-q) gleichermaßen begünstigt.

Da die Mono- bzw. Dichlor-substituierten Diarylolefine 7p und 7q praktisch dasselbe Oxidationspotential (1,89V bzw. 1,90V) besitzen, verhalten sie sich bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung sehr ähnlich. Sie bilden beide als Hauptprodukt jeweils das entsprechende Benzophenonderivat 9p bzw. 9q, sowie ähnliche Mengen an Dioxanen 8p bzw. 8q neben etwa 10% der Cyclobutanderivate 11p bzw. 11q. Letztere sind

jedoch in Lösung bei Raumtemperatur nur mäßig stabil und zerfallen leicht in die Ausgangsolefine 7p bzw. 7q. Aus diesem Grund konnte 11p bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Identifizierung von 11p erfolgte mit Hilfe eines Massenspektrums in CH_2Cl_2 , aus dem deutlich der Molekülpeak ($M^+=428$) und das Hauptzerfallsprodukt 7p als Maximalpeak ($\frac{1}{2}M^+=214$) zu erkennen sind.

In gleicher Weise findet man beim dichlorierten Cyclobutan-derivat 11q, außer dem Molekülpeak, als höchstes Signal einen Peak, der der Molekülmasse von 7q entspricht. Auch ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 11p und 11q zeigt die Ähnlichkeit der zwei Verbindungen, zumal das Signal für die $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Einheit im Cyclobutan für 11p und 11q die gleiche chemische Verschiebung von $\delta=3,08$ ppm besitzt (siehe Kap. 9.4.1.)

Bei der Photooxygenierung von 7p entsteht außerdem in einer Ausbeute von circa 10% eine Mischung aus zwei Tetralonderivaten 12p. Ein entsprechendes Tetralon 12q konnte nicht gefunden werden. Da 7p ein unsymmetrisches Olefin ist, können zwei verschiedene Tetralone entstehen, je nachdem, ob ein Phenyl- oder ein p-Cl-phenylrest während der Reaktion "verloren" geht (siehe Kap. 6).



Die Photooxygenierung der beiden nitrierten 1,1-Diarylolefine 7r ($E^{\circ\bullet}=2,02V$) und 7s ($E^{\circ\bullet}=2,32V$) mit DCA gelingt wegen der hohen Oxidationspotentiale praktisch nicht mehr (siehe Kap. 6). So erbrachte die 11-stündige Photooxidation von 7r mit DCA weniger als 5% Umsatz. Als Produkt entstand das 4-Nitrobenzophenon 9r. 7s ist unter diesen Bedingungen völlig inert.

Mit Hilfe einer äquimolaren Menge eines Elektronen-Transfer-Mediators, z.B. Biphenyl, ließen sich 0,5 mmol 7r durch eine DCA-sensibilisierte Photooxygenierung in 6 Stunden zu etwa 80% 9r umsetzen. Daneben tauchten am Ende der Belichtung im 1H -NMR-Spektrum einige kleine Signale zwischen zwei und fünf ppm auf, die vermutlich auf Überoxidaionsprodukte zurückzuführen sind und deshalb nicht näher untersucht wurden.

Die DCA-sensibilisierte Photooxidation von 7s mit einer äquimolaren Menge an Biphenyl lieferte in 6 Stunden etwa 20%, in 30 Stunden etwa 40% 4,4'-Dinitrobenzophenon 9s.

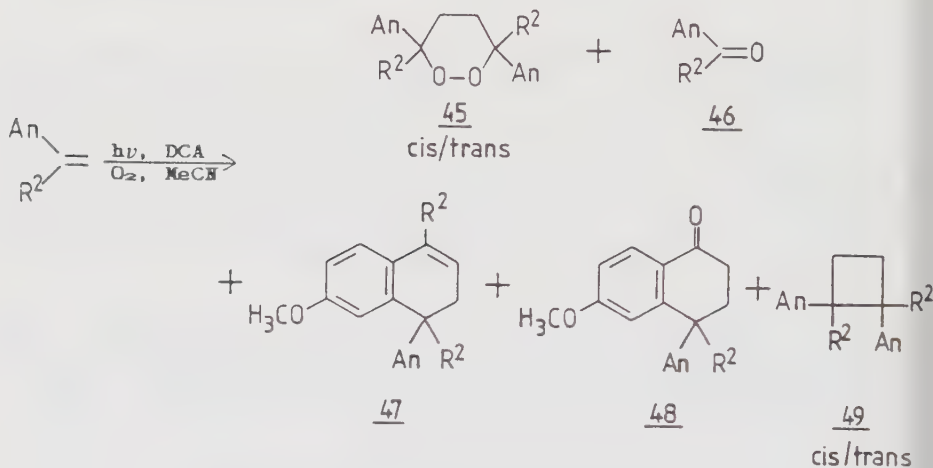
4.2. Photooxygenierung der 1-Anisyllolefine

Bei den in Tabelle 3 (S. 16) aufgeführten 1-Anisylethylenen 13a-g ($R^1R^2C=CH_2$) handelt es sich um p-Methoxystyrole, die in der α -Position einen nicht-aromatischen, im Falle von 13f einen heteroaromatischen Substituenten R^2 tragen.

Die DCA-sensibilisierte Photooxidation der Olefine 13a,c,d,f in Acetonitril (0,025-0,05 Mol/l) bei 13°C führt, wenn auch in erheblich unterschiedlichen Ausbeuten, zu den 1,2-Dioxanen 45a,c,d,f. Dagegen werden bei der entsprechenden Photooxygenierung der Ethylene 13b,e,g keine Dioxane mehr gebildet. Aus diesem Grund werden beide Gruppen getrennt behandelt.

4.2.1. Photooxygenierung der 1-Anisylolefine 13, die 1,2-Dioxane bilden

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 (S. 36) zusammengestellt.

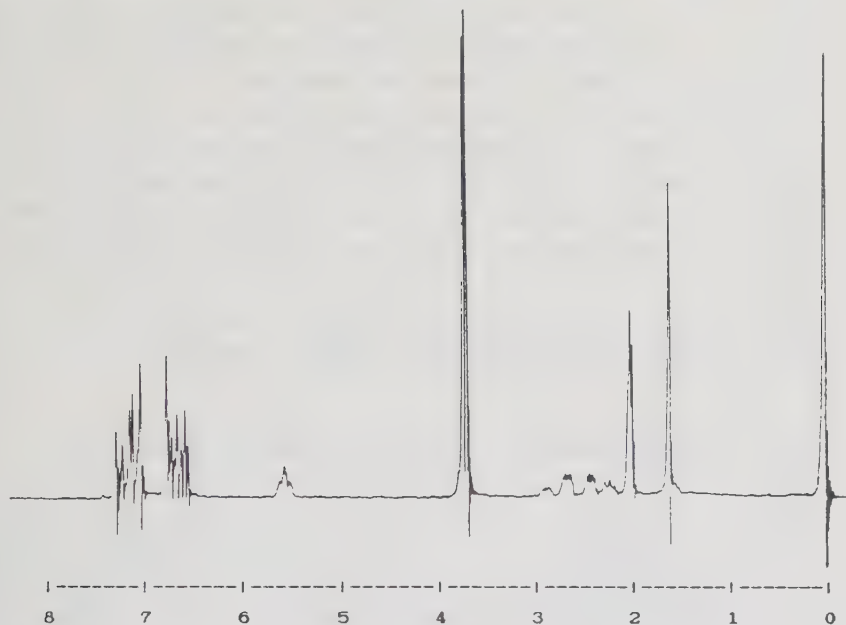


(An = 4-H₃CO-C₆H₄)

Während die DCA-sensibilisierte Photooxidation von 13a (R²=cyclopropyl) das Dioxan 45a zu 97% neben nur 3% Anisylcyclopropylketon 46a liefert, entstehen aus 13c (R²=CH₃) 85% Dioxan 45c, 10% 4-Methoxyacetophenon 46c und etwa 5% 1,4-Dimethyl-6-methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydronaphthalin 47 (R²=CH₃).

47 kristallisiert in schönen farblosen Quadern, und schmilzt bei 69-70°C. Seine Struktur wurde durch CH-Analyse, Massenspektrum (M⁺=294, 100%), IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von **47** in CDCl_3 bei Raumtemperatur

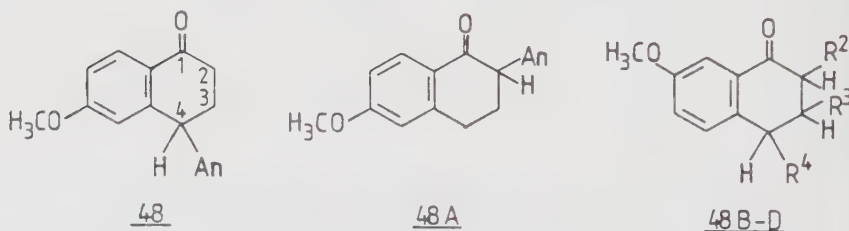


Charakteristisch am ^1H -NMR-Spektrum des 3,4-Dihydronaphthalins **47** ist vor allem das AB-System der CH_2 -Gruppe mit Schwerpunkt bei $\delta=2,51$ ppm ($\delta_{\text{A}}=2,33$ ppm; $\delta_{\text{B}}=2,76$ ppm). Durch Kopplung zweiter, dritter und vierter Ordnung ist es zu vier Doppeldubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstante $^2J_{\text{AB}}$ beträgt 16 Hz. Die Methylgruppe am C_1 -Kohlenstoff ($\delta=1,97$ ppm) wird durch den olefinischen Wasserstoff zum Dublett aufgespalten, der seinerseits durch zusätzliche Fernkopplungen zur CH_2 -gruppe als Multiplett erscheint ($\delta=5,53$ ppm). Die Methylgruppe ($\delta=1,58$ ppm) am C_4 -Kohlenstoff, die beiden Methoxysignale und ein komplizierter Arylteil vervollständigen das abgebildete Spektrum.

Bei der Photooxygenierung des Olefins 13d ($R^2=H$) werden nur 20% Dioxan 45d, neben Spuren von Anisaldehyd 46d gefunden. Hauptprodukt bildet das Tetralonderivat 48 ($R^2=H$), nämlich 6-Methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydronaphthalin-1(2H)-on, in einer Ausbeute von 70%. Außerdem entstehen circa 5% 1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutan 49, das vermutlich als cis/trans-Isomerengemisch vorliegt und daher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es wurde mittels Massenspektroskopie in CH_2Cl_2 ($M^+=268$, 4%; $\frac{1}{2}M^+=134$, 100%) und durch Vergleich der 1H -NMR-Daten mit denen der Cyclobutane 11p und 11q identifiziert.

Das Tetralon 48 schmilzt bei 122-123°C. Es ist mit keinem der vier strukturisomeren Tetralone 48A-48D identisch.

Abb. 3: Strukturisomere p-Anisyl-methoxytetralone



48A: (Lit. 64)

48B: $R^2=An$; $R^3=R^4=H$ (Lit. 63a)

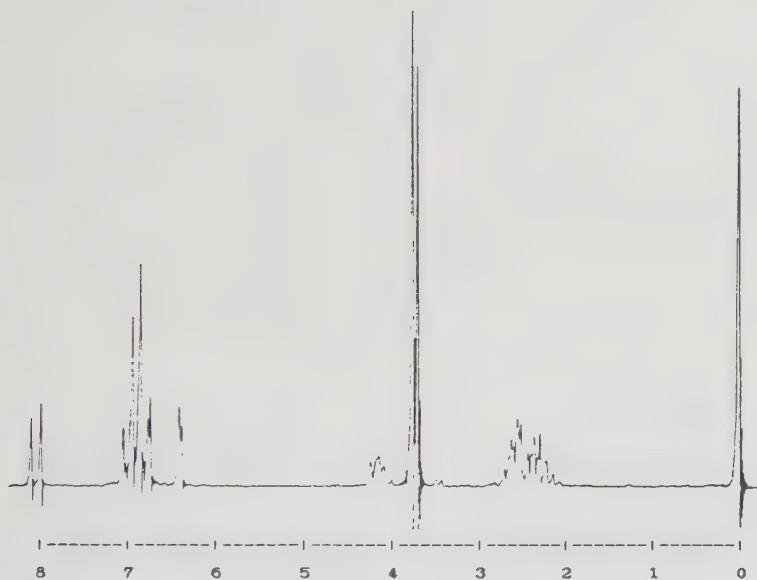
48C: $R^3=An$; $R^2=R^4=H$ (Lit. 63b)

48D: $R^4=An$; $R^2=R^3=H$ (Lit. 63c)

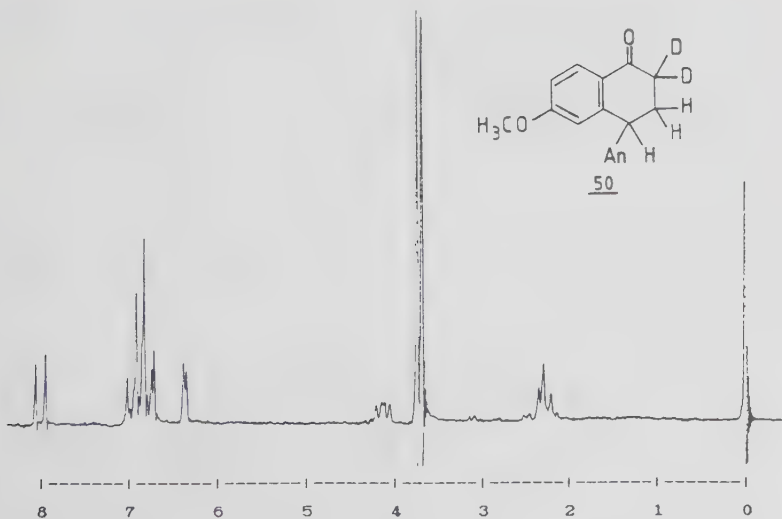
Die Struktur des neuen Tetralons 48 als 4-p-Methoxyphenyl-6-methoxytetralon geht eindeutig aus den 1H -NMR-Spektren hervor, die vor (Abb. 4a) und nach (Abb. 4b) dem H/D-Austausch (durch Behandeln einer Probe mit Na in CD_3OD) erhalten wurden.

Abb. 4: ^1H -NMR-Spektren von a) **48** und b) **50** in CDCl_3 bei Raumtemperatur

a)



b)



So beobachtet man vor dem H/D-Austausch zwei Multipletts bei $\delta=2,13-2,71$ ppm und bei $\delta=4,07-4,24$ ppm im Verhältnis von 4:1, nach dem H/D-Austausch ein Multiplett bei $\delta=2,13-2,52$ ppm und das (unveränderte) Multiplett bei $\delta=4,07-4,24$ ppm im Verhältnis von 2:1. Es sind also am C₂-Kohlenstoff zwei H- gegen zwei D-Atome ausgetauscht worden.

Ferner kann ausgeschlossen werden, daß der Anisylrest am C₃-Kohlenstoff sitzt, da in diesem Fall ein Multiplett für die beiden C₄-Protonen bei tieferem Feld, etwa bei $\delta=2,5-3,5$ ppm erwartet würde.

Die Struktur unseres Tetralons wird schließlich durch das ¹³C-NMR-Spektrum von 48 bestätigt, da dort die komplizierten Multipletts für die Kohlenstoffatome C₂ und C₃, die im ¹H-Off-Resonanz-¹³C-Spektrum anstelle der erwarteten Triplets erhalten wurden, auf benachbarte CH₂-gruppen hinweisen (Lit. 60, vgl. Kap. 5.2.1.).

Die Photooxygenierung von 13f (R²=2-Thienyl) ergab etwa 25% Dioxan 45f und etwa die gleiche Menge Anisylthienylketon 46f. Der Rest bestand aus dunkelbraunem, polymerem Material, aus dem keine weitere definierte Verbindung isoliert werden konnte.

Tab. 7: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der 1-Anisyl-olefine 13a,c,d,f.

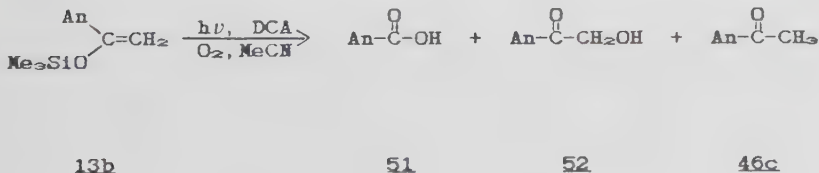
Olefine	Produktverteilung ^(B)					isolierte	Smp.
	13 ^(A)	45	46	47	48	Ausbeute	45 (<°C)
a	97%	3%	-	-	-	81%	107-119 ^(C,E)
c	85%	10%	5% ^(F)	-	-	54%	87-105 ^(C,E)
d	20%	3%	-	70% ^(F)	5%	8%	148-149
f	25% ^(D)	25%	-	-	-	9%	159-161

- (A) Olefin 13 besitzt die allgemeine Formel $R^1R^2C=CH_2$; eingesetzte Konzentration: 0,025 Mol/l; R^1 ist die Anisylgruppe; die Substituenten R^2 für die jeweilige Verbindung 13 sind in Tabelle 3 (S. 16) beschrieben.
- (B) 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt
- (C) Cis/trans-Isomerengemisch; entspricht nach dem Umkristallisieren oft keiner 1:1-Mischung mehr
- (D) Neben polymerem Material
- (E) Cis- und trans-Isomere konnten isoliert werden; der höher schmelzenden Verbindung wurde die trans-Form zugeordnet.
 Smp.: 45a: 126-127°C; 113-114°C;
45c: 111-112°C; 95-96 °C;
- (F) Smp.: 47c: 69-70°C; 48d: 122-123°C

4.2.2. Photooxygenierung der 1-Anisylolefine 13, die keine 1,2-Dioxane bilden

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 (S. 40) zusammengestellt.

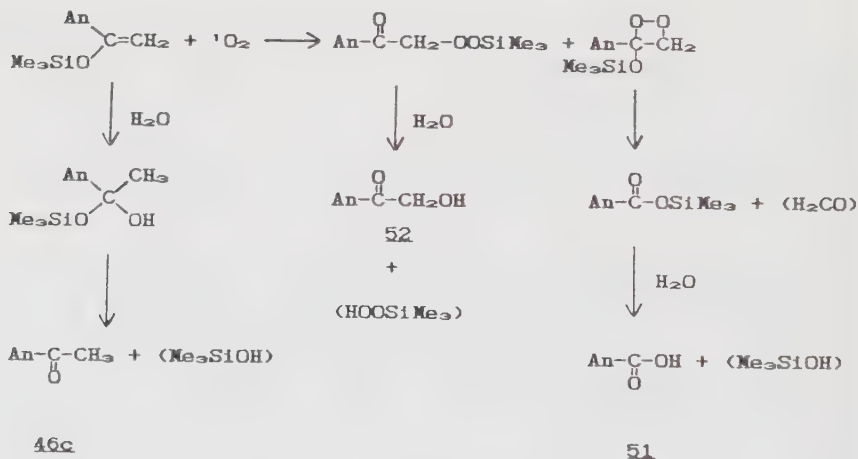
Das α -substituierte p-Methoxystyrol 13b ($R^2=Me_3SiO$) ist ein Enolether. Photooxygeniert man 13b in Gegenwart von DCA in Sauerstoff-gesättigtem MeCN (0,025 Mol/l) bei 13°C, so erhält man als Hauptprodukt 4-Methoxybenzoesäure 51 (55%). Daneben findet man 25% 4-Methoxybenzoylcarbinol 52 und 20% 4-Methoxyacetophenon 46c.



(An = 4-(H₃CO)-C₆H₄)

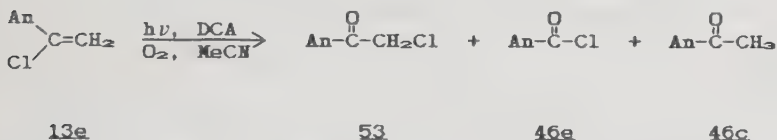
51, 52 und 46c stellen Sekundärprodukte der Photooxidation dar. Die siliziumhaltigen Primärprodukte werden bei der säulenchromatographischen Auftrennung mit Benzol an der reaktiven Oberfläche des Kieselgels hydrolysiert (Lit. 46). Da DCA auch ein $^1\text{O}_2$ -Generator ist, entstehen durch Reaktion mit Singulett-Sauerstoff vermutlich als Primärprodukte in einer silatropen En-Reaktion (Lit. 41) ein β -Keto-trimethylsilylhydroperoxid und in einer (2+2)-Cycloaddition ein Dioxetan. Das folgende Schema 1 deutet den Zerfall zu den isolierten Produkten 51, 52 und 46c unter Beteiligung von Wasser an (vgl.: Kap. 4.3.3.).

Schema 1:



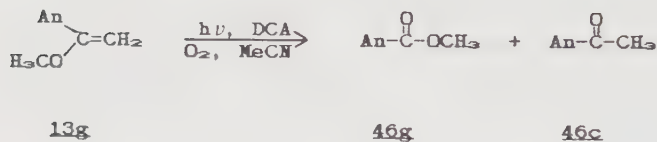
Das Carbinol 52 wurde auch von Moriarty und Mitarbeitern in einer Ausbeute von 65% durch Oxidation von 13b mit einem Gemisch aus Jodosobenzol/Bortrifluoridetherat und Wasser in Ether hergestellt (Lit. 47).

Die Photooxygenierung des α -Chlor-4-methoxystyrols 13a verläuft äußerst rasch. Bereits nach 30 Minuten sind 10 mmol Olefin 13a zu jeweils etwa 40% 4-Methoxy- α -chloracetophenon 53 und 4-Methoxybenzoylchlorid 46a, sowie 5% 4-Methoxyacetophenon 46c umgesetzt. Neben den isolierten Verbindungen 53, 46a und 46c beobachtete man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch noch eine kleine Menge nicht identifizierter Produkte.



Obwohl sich 13a an der Luft rasch unter Violettfärbung zersetzt, ist das Olefin in der DCA-haltigen Acetonitrillösung mehrere Stunden völlig stabil. Bei einem Kontrollversuch wurde 13a in einer Sauerstoff-gesättigten DCA/Acetonitrillösung 3 Stunden den üblichen Belichtungsbedingungen ausgesetzt, ohne daß jedoch Licht aus der Quecksilberhochdrucklampe in die Reaktionszelle gelangen konnte. Dabei wurde kein O_2 aufgenommen, und man erhielt das unveränderte Ausgangsolefin zurück. Läßt man dagegen einen besonders kraftigen Sauerstoffstrom durch die Olefin-haltige Belichtungslösung blubbern, so setzen sich, auch ohne Lichteinwirkung, während 6 Stunden etwa 10 mmol 13a zu den oben erhaltenen Produkten 53, 46a und 46c um. Die Produktverteilung ist ungefähr die gleiche wie bei der Photooxidation.

Die Photooxidation von **13g** ($R^2=CH_3O$) erbrachte ungefähr 60% 4-Methoxybenzoesäuremethylester **46g** und 30% 4-Methoxyacetophenon **46c**. Daneben entstanden laut 1H -NMR-Spektrum noch einige Nebenprodukte in geringen Mengen, die nicht weiter untersucht wurden.



Die physikalischen Daten der Produkte und die isolierten Ausbeuten bei der Photooxidation sind in Kap. 9.4.2. aufgeführt.

Tab. 8: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der 1-Anisyl-olefine **13b,e,g** in MeCN bei 13°C

Olefin 13 ^(A)	Produktverteilung ^(B)				
	46	51	52	53	46c
b	-	55%	25%	-	20%
e	40%	-	-	40%	5%
g	60%	-	-	-	30%

(A) Olefin **13** besitzt die allgemeine Formel $R^1R^2C=CH_2$; eingesetzte Konzentration: 0,025 Mol/l; R^1 ist die Anisylgruppe; die Substituenten R^2 für die jeweilige Verbindung **13** sind in Tabelle 3 (S. 16) beschrieben.

(B) 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

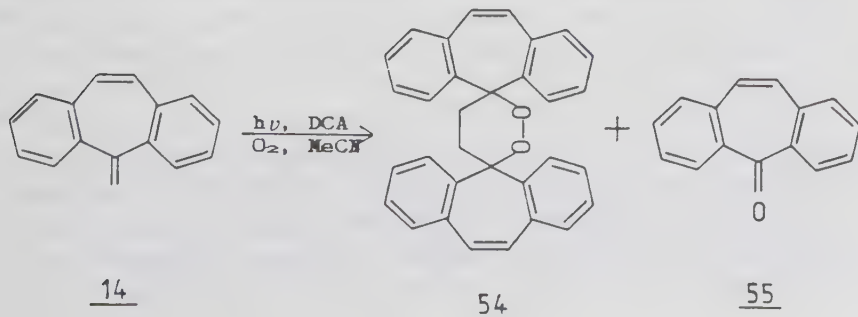
4.3. Photooxygenierung der Olefine 14-21

Die Olefine 14-21 lassen sich mit der allgemeinen Formel $R^1R^2C=CHR^3$ beschreiben. Eine Zuordnung der Substituenten R zu den entsprechenden Verbindungen ermöglicht Tabelle 4 (S. 16).

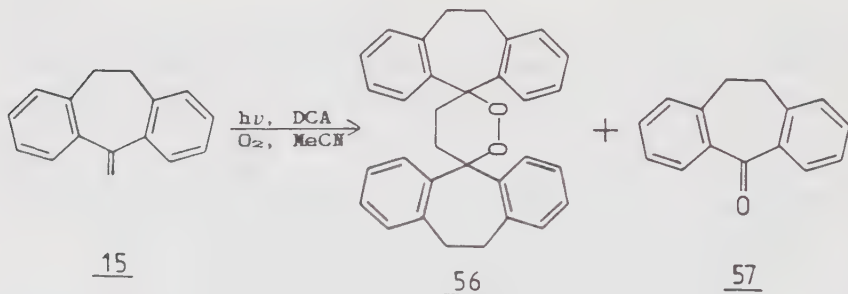
4.3.1. 5-Methylen-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten 14 und 5-Methylen-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten 15

Bei den Verbindungen 14 und 15 handelt es sich um 1,1-Diphenylethylene, deren Phenylgruppen in 2,2'-Position über eine $CH=CH$ -Einheit (14) bzw. über eine CH_2-CH_2 -Einheit (15) miteinander verbunden sind. Während in 14 ein planares, durchkonjugiertes, aromatisches System vorliegt, sind in 15 die aromatischen Ringe leicht gegeneinander verdreht, wie dies auch im unverbrückten 1,1-Diphenylethylen 7a oder im 1-(4-Nitrophenyl)-1-phenylethylen 7r (Winkel $\theta = 35^\circ$) der Fall ist (Lit. 48).

Bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 14 entsteht in einer raschen Reaktion, deren Geschwindigkeit mit der Photooxygenierung von 1,1-Dianisylethylen 7b vergleichbar ist, das 3,6-Bis-(5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl)-1,2-dioxan 54 in einer Ausbeute von 85%. Als einziges Nebenprodukt wurde 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on 55 zu 15% gebildet (Tab. 9, S. 50).



Bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung erweist sich Olefin 15 als ähnlich reaktiv wie das 1,1-Diphenylethylen 7-q, und es entsteht hier ebenfalls als Hauptprodukt ein Keton, nämlich Dibenzosuberone 57 in einer Ausbeute von etwa 70%. Außerdem werden circa 10% 3,6-Bis-(10,11-dihydro-5H-dibenzo(a,d)cyclohepten-5-yl)-1,2-dioxan 56 gebildet. Ein dem Tetraphenylcyclobutan 11-q entsprechendes Cyclobutanderivat wurde nicht gefunden; ein Tetralonderivat kann wegen der Verknüpfung der zwei Phenylringe nicht entstehen. Neben 56 und 57 treten bei der Photooxidation von 15 (O_2 -Verbrauch: etwa 1,5 Moläquivalente O_2) laut 1H -NMR-Spektrum zusätzlich noch mehrere Produkte in sehr geringen Mengen auf.



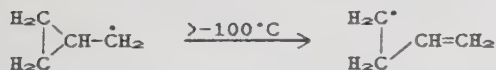
4.3.2. Olefine mit mindestens einer Cyclopropylgruppe

Während die Ethylene 16 und 18 je mit einem Cyclopropylrest (R^1) substituiert sind, und R^2 aus einem 2-Thienyl- bzw. Phenylsubstituenten besteht, trägt Verbindung 17 zwei Cyclopropylreste. Das vierte Ethylen mit einem Cyclopropylring 13a (R^1 =Anisyl, R^2 =Cyclopropyl) ist, auf Grund des Anisylsubstituenten, in Kapitel 4.2.1. (1-Anisylolefine) beschrieben.

Da der Cyclopropanring in gewissem Maß Doppelbindungscharakter besitzt, wie aus dem MO-Modell nach Walsh (Lit. 49) ersichtlich ist, kann er ähnliche chemische Reaktionen eingehen, wie eine Vinylgruppe (Lit. 50). Bezüglich einer DCA-sensibilisierten

Elektronen-Transfer-Photooxygenierung, die ja über Radikationen (S^+ , DCA^-) abläuft, interessiert insbesondere die Frage nach der Fähigkeit des Dreirings, Radikale, Kationen und Anionen zu stabilisieren.

Während Cyclopropylsubstituenten einen kaum meßbaren Einfluß auf die Stabilität von Carbanionen haben, wie durch Messungen der H/D-Austauschgeschwindigkeiten an Benzylcyclopropan und ähnlichen Verbindungen gezeigt werden konnte (Lit. 51), sind sie durchaus in der Lage, Radikale zu stabilisieren. So beträgt z.B. die Stabilisierungsenergie eines Cyclopropylmethylradikals bei optimaler Konformation etwa 12 kJ/mol (Lit. 52). Einfache Cyclopropylmethyl-Radikale, die sich leicht durch H-Abstraktion mit tert.-Butoxy-Radikalen aus Methylcyclopropan erzeugen lassen, lagern sich trotzdem teilweise schon bei -100°C , unter Aufbrechen des Dreirings, rasch in Homoallylradikale um (Lit. 53). Die Geschwindigkeitskonstante für die Ringöffnung wird mit circa 10^8 s^{-1} angegeben (Lit. 54).



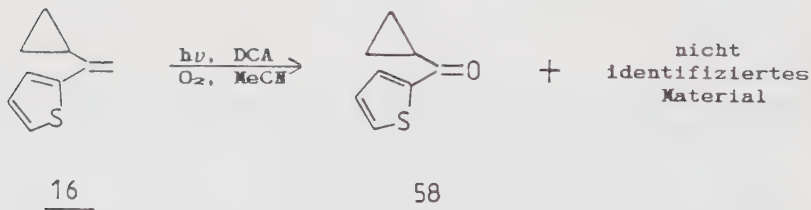
Cyclopropylsubstituenten wirken als Elektronendonoren stabilisierend gegenüber einem Elektronenmangelzentrum (Lit. 57). So stabilisiert ein Cyclopropylsubstituent eine positive Ladung sogar besser, als eine Phenylgruppe (Lit. 55), und der Austausch eines Isopropylrestes gegen eine Cyclopropylgruppe erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der Solvolysereaktion von 1-Aryl-1-cyclopropyl-1-ethyl-p-nitrobenzoat um den Faktor 10^6 (Lit. 56).

Da Elektronendonor-Substituenten am Phenylring der 1,1-Diarylolefine **7** bei der DCA-sensibilisierten Photooxidation die Dioxanbildung begünstigen, würde man auf Grund der Donorwirkung eines Cyclopropylrestes nicht nur für das Olefin **13a**, sondern

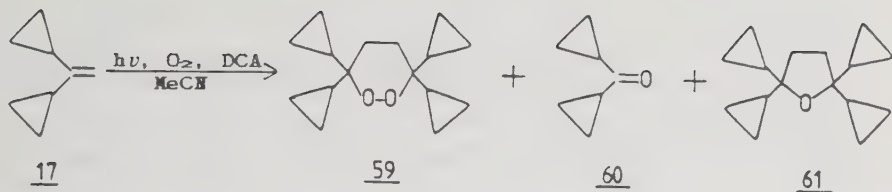
auch für die Olefine 16-18 relativ gute Ausbeuten an Dioxan erwarten.

Für 13a, bei dessen Photooxidation 97% 1,2-Dioxan gebildet werden, trifft diese Vermutung zu; allerdings enthält 13a bereits den Elektronendonorsubstituenten p-Anisyl. Enthält das Ethylen neben der Cyclopropylgruppe statt des Anisylrests nur noch einen Phenyl-, Thienyl- oder einen zweiten Cyclopropylsubstituenten, dann entstehen, wie im folgenden beschrieben, als Hauptprodukte die entsprechenden Ketone (vgl. Tab. 9, S. 50). Nur mit dem 1,1-Dicyclopropylethylen 17 findet man etwa 10% eines 1,2-Dioxans.

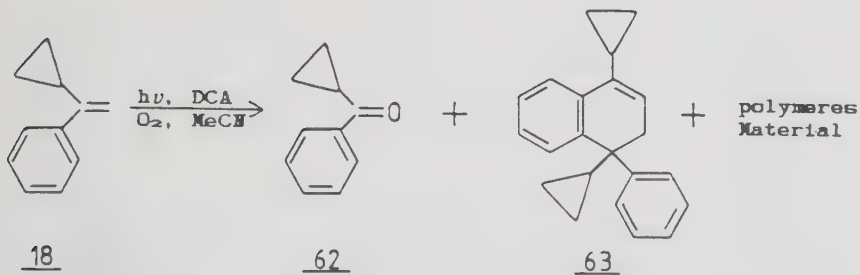
Bei der Photooxygenierung von 1-Cyclopropyl-1-(2-thienyl)-ethylen 16 entstanden circa 50% des Ketons 58, sowie geringe Mengen eines polymeren, braunen Pulvers. Weitere definierte Verbindungen konnten nicht isoliert werden, obwohl im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zwei Singulets bei $\delta=2,11$ bzw. $\delta=2,28$ ppm. sowie zwei Multipletts bei $\delta=0,2-0,7$ bzw. $\delta=6,8-7,1$ ppm auf mindestens ein zusätzliches Produkt schließen lassen.



Die Photooxidation von 1,1-Dicyclopropylethylen 17 lieferte zu 60% das Dicyclopropylketon 60, sowie das Dioxan 59 zu 30% und das Tetrahydrofurerivat 61 zu 10%. 1,1-Dicyclopropylethylen 17 und 1,1-Diphenylethylen 7-a ähneln sich damit nicht nur in ihren Oxidationspotentialen sondern auch in ihren Produktverteilungen. 59 und 61 sind farblose Flüssigkeiten mit sehr ähnlichen Siedepunkten (siehe Kap. 9.4.3.); die Trennung erfolgte durch Destillation.



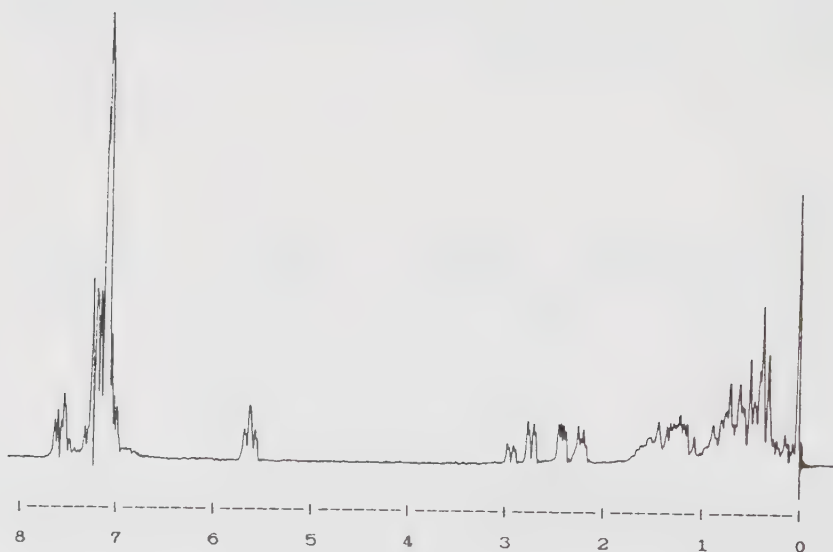
Bei der Photooxygenierung des 1-Cyclopropyl-1-phenylethylens 18 konnte kein Dioxan gefunden werden. In einer relativ langsamen Reaktion entstand als Hauptprodukt zu etwa 50% Cyclopropyl-phenylketon 62. Daneben enthielt die Reaktionslösung noch ungefähr 10% 1,4-Dicyclopentyl-4-phenyl-3,4-dihydronaphthalin 63 und viel polymeres Material.



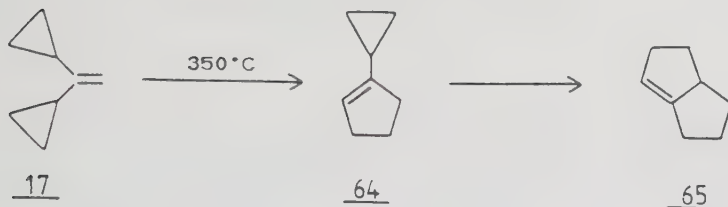
Das gelbliche, äußerst zähflüssige Öl 63 konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden; es polymerisierte bei der Destillation im Hochvakuum. Daher wurde 63 nur massenspektroskopisch aus CH_2Cl_2 ($M^+=286$, 100%; $M^+\text{-cyclopropyl}=245$, 75%) und durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abb. 5) mit 1,4-Dimethyl-6-methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydronaphthalin 47 (Abb. 2, S. 33) identifiziert (vgl. Kap. 4.2.1.). Als auffallendstes Merkmal erkennt man das AB-System der CH_2 -gruppe

mit Schwerpunkt bei $\delta=2,57$ ppm ($\delta_A=2,35$ ppm; $\delta_B=2,83$ ppm), das durch Kopplungen zweiter, dritter und vierter Ordnung zu vier Doppeldoublets aufgespalten ist. Die Kopplungskonstante $^2J_{AB}$ beträgt, wie bei 47, 16 Hz. Außerdem findet man bei $\delta=5,60$ ppm ein Triplett mit erkennbarer Feinstruktur, das dem olefinischen H-Atom zugeordnet werden kann. Die zwei komplizierten Multipletts im Hochfeldbereich stammen von den beiden Cyclopropylgruppen, die aromatischen Protonen liefern ein Multiplett bei tiefem Feld.

Abb. 5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 63 in CDCl_3 bei Raumtemperatur



Cyclopropylverbindungen reagieren häufig unter Ringöffnung. So isomerisiert z.B. 1,1-Dicyclopropylethylen 17 in der Gasphase bei 350°C zu 1-Cyclopropylcyclopenten 64, das rasch in Bicyclo[3.3.0]oct-1-en 65 umgewandelt wird (Lit. 58).

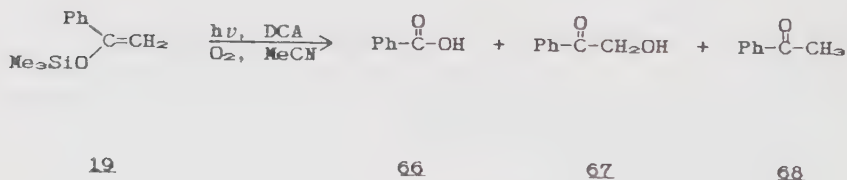


Bei der AlCl_3 -induzierten Dimerisierung der Olefine 17, 18 und 13a (Lit. 59) entsteht aus 17 ein 2,2,4-Tricyclopropyl-7-chlor-4-hepten, aus 18 wird unter den gleichen Bedingungen ein monomeres 2-Phenyl-5-chlor-2-penten gebildet, und 13a liefert als einziges Produkt ein farbloses, polymeres Pulver.

Im Gegensatz dazu wurden bei der DCA-sensibilisierten Photo-oxygenierung der Olefine 13a und 16-18 keine Produkte isoliert, die unter Öffnung eines Dreirings entstanden sind. Die Bildung von polymerem Material wurde lediglich bei den Photooxidationen von 16 und 18 beobachtet.

4.3.3. Enolether

Die Photooxidation des Enolethers **19** ($R^1 = C_6H_5$; $R^2 = Me_3SiO$) in sauerstoffgesättigtem Acetonitril mit DCA als Sensibilisator lieferte etwa 60% Benzoesäure **66**, 20% Benzoylcarbinol **67** und ungefähr 10% Acetophenon **68**. Die Produkte entsprechen den 4-Methoxy-substituierten Analoga **51** (Säure), **52** (Carbinol) und **46c** (Keton), die bei der Photooxygenierung von **13b** ($R^1 = Anisyl$; $R^2 = Me_3SiO$) isoliert wurden (vgl.: Kap. 4.2.2.). Wie schon bei der Photooxidation von **13b**, gelang es auch hier nicht, siliziumhaltige Primärprodukte zu isolieren, da diese bei der säulenchromatographischen Auftrennung der Produktmischung mit Benzol, an der reaktiven Oberfläche des Kieselgels hydrolysiert werden (Lit. 46). Bezüglich der Bildung der Sekundärprodukte **66-68** gilt das bei **13b** Gesagte (vgl. Schema 1, S. 38).



4.3.4. C₂-substituierte 1,1-Diarylethylene

Die Olefine **20** und **21** sind 1,1-Dianisylethylene, die am C₂-Kohlenstoffatom eine Phenyl- bzw. Methylgruppe als weiteren Substituenten tragen. In beiden Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung, im Vergleich zur Photooxidation des am C₂-Atom unsubstituierten 1,1-Dianisylethylens **7b**, drastisch herabgesetzt und die Bildung von 1,2-Dioxanen vollständig verhindert. Dies beruht auf einer

sterischen Hinderung der Addition der Radikalkationen 20⁺ und 21⁺ an die Ethylene 20 bzw. 21.

Bei der Photooxidation von 20 ($R^2=C_6H_5$) fand trotz eines Sauerstoffverbrauchs von über zwei Moläquivalenten O_2 nur ein Gesamtumsatz von höchstens 60% statt, wobei etwa 50% 4,4'-Dimethoxybenzophenon 9b und 20% Benzaldehyd 69 (bezogen auf umgesetztes 20) entstanden. Außerdem wurden noch mehrere andere Produkte in kleineren Mengen gebildet, die aber nicht weiter untersucht wurden.

Die Photooxygenierung von 21 ($R^2=CH_3$) verlief ähnlich unter Aufnahme von etwa 2 Moläquivalenten O_2 . Wie bei Verbindung 20 wurden auch hier etwa 50% Dianisylketon 9b gefunden. Der Rest des Produktgemisches setzte sich aus mehreren Verbindungen zusammen, auf deren Isolierung verzichtet wurde, zumal einige von ihnen auch bei einer Photooxidation unter 1O_2 -Bedingungen (TPP/ CCl_4) gebildet wurden.

Tabelle 9 (S. 50) faßt die Ergebnisse der Photooxidation der Olefine 14-21 zusammen.

Tab. 9: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der Olefine 14-21 in MeCN bei 13°C

Olefin ^(A)	Produktverteilung ^(B)		
	1,2-Dioxan	Keton	sonstige Verbindungen ^(C)
14	54 (85%) ^(D)	55 (15%)	-
15	56 (10%) ^(E)	57 (70%)	-
16	-	58 (50%)	? ^(G)
17	59 (30%) ^(F)	60 (60%)	61 (10%)
18	-	62 (50%)	63 (10%) + ? ^(G)
19	-	-	66 (60%); 67 (20%); 68 (10%)
20	-	9b (>50%)	69 (20%) + ? ^(G)
21	-	9b (>50%)	? ^(G)

- (A) Die Olefine 14-21 haben die allgemeine Formel $R^1R^2C=CHR^3$; eingesetzte Konzentration: 0,025 Mol/l; die Substituenten R^1 , R^2 und R^3 sind in Tabelle 4 auf Seite 16 beschrieben.
- (B) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt
- (C) Die Produkte 61, 63, 66, 67, 68 und 69 sind im vorstehenden Text (Kap. 4.3.2.-4.3.4.) bei den Photooxygenierungen der entsprechenden Olefine beschrieben; zu den physikalischen Daten siehe Kap. 9.4.3.
- (D) Schmelzpunkt von 54: 201-203°C
- (E) Schmelzpunkt von 56: 202-203°C
- (F) Siedepunkt von 59: 41-44°C/10⁻³ Torr
- (G) nicht identifizierte Produkte bzw. polymeres Material.

5. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der 1,2-Dioxane

Die in dieser Arbeit isolierten Dioxane lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

- a) in die symmetrischen 3,3,6,6-Tetraaryl-1,2-dioxane 8a, b, f, h, i, k, l, o, q, 54, 56 und 59,
- b) in die unsymmetrisch substituierten Tetraaryl-1,2-dioxane 8c, d, e, g, m, n, p, sowie
- c) in die 3,6-Dianisyl-1,2-dioxane 45a, c, d, f.

5.1. Physikalische Eigenschaften

Während die symmetrischen Vertreter scharfe Schmelzpunkte zwischen 170°C und 250°C besitzen, treten die unsymmetrischen Dioxane als cis/trans-Isomerengemische auf, die relativ breite Schmelzbereiche zwischen 90°C und 200°C aufweisen. Als einziges flüssiges Dioxan, wurde das 3,3,6,6-Tetracyclopropyl-1,2-dioxan 59 isoliert. Es besaß einen Siedepunkt von 41-44°C bei 10⁻³ Torr.

Die Löslichkeit der symmetrischen Tetraaryl-1,2-dioxane in organischen Lösungsmitteln ist, wie bereits in Kapitel 4.1.1. erwähnt, ziemlich gering. Die symmetrischen Dioxane sind in Methanol und Ethanol unlöslich, in CCl₄ und MeCN schwerlöslich, in Essigester mäßig und in Benzol, Toluol oder Chloroform einigermaßen gut löslich. Die unsymmetrisch substituierten Dioxane lösen sich in den angegebenen Lösungsmitteln wesentlich besser.

5.2. Spektroskopische Eigenschaften

Die 1,2-Dioxane wurden ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR- und massen-spektroskopisch untersucht. Die Massenspektroskopie erwies sich als besonders wichtig für den Nachweis der Dioxane. Zwar ist im Massenspektrum der Molekülpeak M^+ meist nur sehr schwach ausgeprägt oder fehlt in einzelnen Fällen sogar ganz, doch das übrige, charakteristische Zerfallsschema ist bei allen Tetraaryl- und Diaryl-1,2-dioxanen im wesentlichen gleich. So findet man stets die Fragmente M^+-16 und M^+-32 , die von der Abspaltung eines Sauerstoffatoms bzw. eines Moleküls O_2 stammen. Die Bruchstücke M^+-18 und M^+-34 ergeben sich durch Abspaltung von Wasser bzw. H_2O_2 . Das Signal M^+-34 entspricht dem 1,3-Butadien. Außerdem findet man Peaks, die durch Abspaltung eines Arylrestes und eines Sauerstoffatoms entstanden sind, sowie Signale, die von den entsprechenden Ketonen oder Ausgangsolefinen herrühren.

Zur Identifizierung der 1,2-Dioxane dienen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren, wie im folgenden an Hand einiger typischer Beispiele näher erläutert wird.

5.2.1. Tetraaryldioxane bei Raumtemperatur

Abbildung 6 gibt das ^1H -NMR-Spektrum des 3,3,6,6-Tetra-(4-methylphenyl)-1,2-dioxans **81** (vgl. Abb. 7), als typisches Beispiel für ein symmetrisches Dioxan wieder.

Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum von **8i** in CDCl_3 bei Raumtemperatur

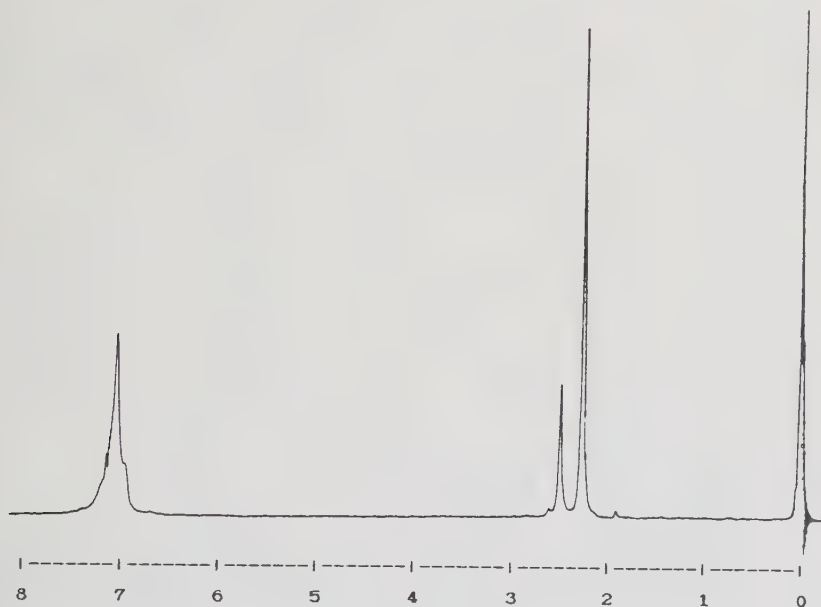
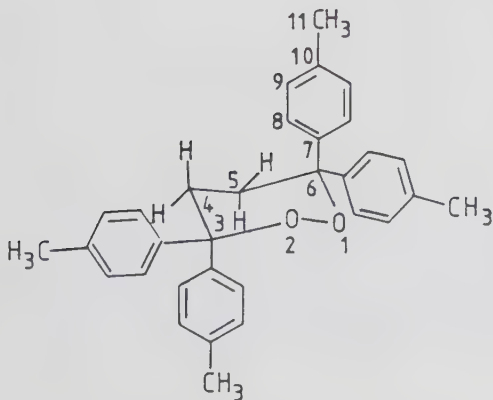


Abb. 7: Strukturformel von 81 in der Sesselkonformation



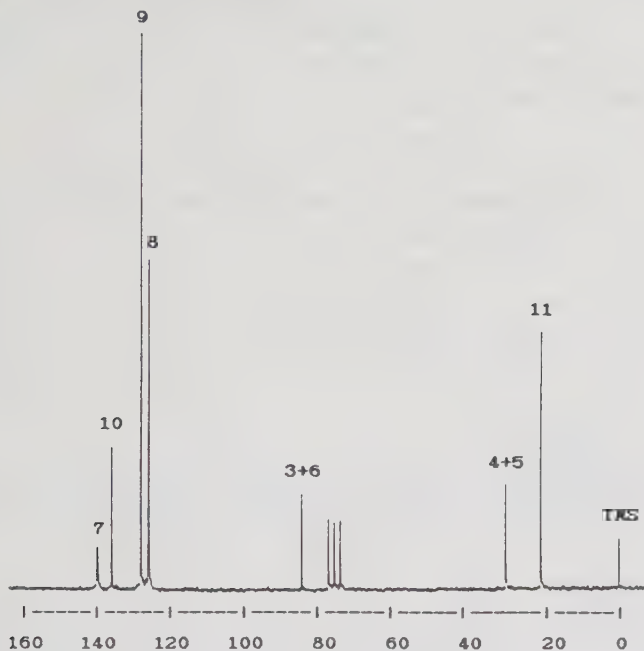
Wegen der Ringinversion des mit dem Cyclohexan verwandten Dioxangerüsts, erwartet man für die vier Ringprotonen am C₄- und C₅-Kohlenstoff ein Singulett. Aus dem gleichen Grund sollten die Toly substituenten äquivalent sein und ein scharfes Singulett für die 12 Methylprotonen, sowie ein klar gegliedertes AA'BB'-Teilspektrum für die 16 aromatischen Protonen liefern. Man erkennt jedoch nur etwas verbreiterte Singuletts für die CH₂- und CH₃-Protonen und ein praktisch unstrukturiertes, stark verbreitertes Singulett für die aromatischen Protonen.

Ein Grund dafür könnte eine bei Raumtemperatur bereits leicht gehinderte Ringinversion des Dioxansessels, sowie eine aus sterischen Gründen eingeschränkte Rotation der axial angeordneten Toly substituenten um die C₆-C₇-Achse sein. Da durch beide Behinderungen die Symmetrie der Verbindung dramatisch verringert wird, würde dies die leicht verbreiterten Signale im Hochfeldbereich und das unstrukturierte breite Singulett in Arylteil erklären.

Die unsymmetrisch substituierten Tetraaryldioxane ergeben analoge ¹H-NMR-Spektren. Charakteristisch sind ein wenig verbreiterte Methylsignale für die Toly lgruppen und zwei sehr eng beieinanderliegende Methoxysignale für die Anisylgruppen. Bei- des ist als Hinweis auf cis/trans-Mischungen zu werten.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von 81 (Abb. 8) findet man, wie erwartet, für die Kohlenstoffatome C₃, C₆, C₇ und C₁₀ je ein Singulett. Die Kohlenstoffe C₈ und C₉ erscheinen im Off-Resonanz-Spektrum als Dubletts, C₁₁ bildet ein Quartett. Für C₄ und C₅ würde man bei flüchtiger Betrachtung des Moleküls jeweils ein Triplet erwarten. Da es sich jedoch bei den Kohlenstoffatomen C₄ und C₅ um zwei benachbarte CH₂-Gruppen handelt, liefert das ¹H-Off-Resonanz-Spektrum statt der erwarteten Triplets zwei komplizierte Multipletts. Das liegt daran, daß hier der X-Teil eines AA'BB'X-Systems gemessen wird, in dem die ursprüngliche Bedingung J_{AX}>>J_{AA} und J_{AX}>>J_{BB} infolge der Off-Resonanz-Einstrahlung nicht mehr gilt (Lit. 60).

Abb. 8: ^{13}C -NMR-Spektrum von **8i** in CDCl_3 bei Raumtemperatur
(^1H -Rauschkoppelt)



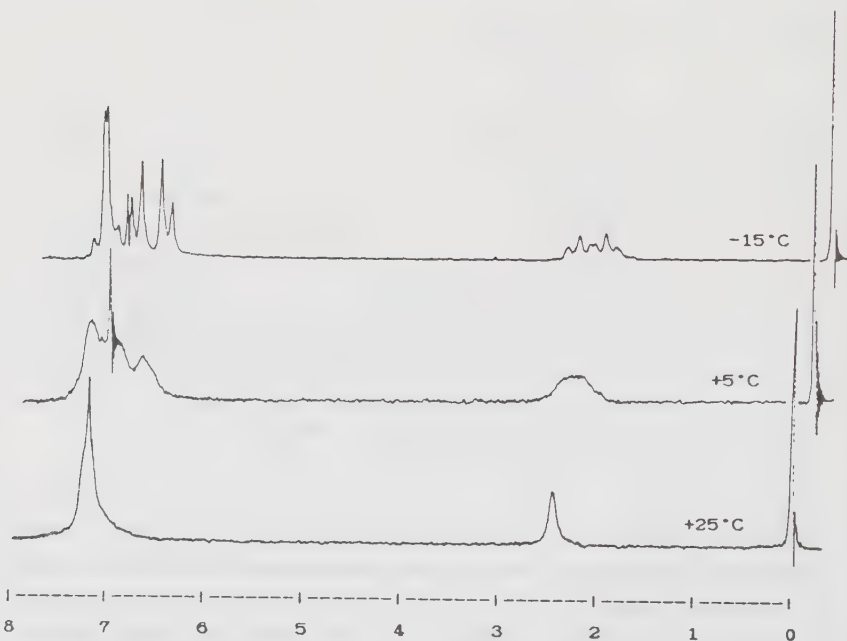
5.2.2. Tetraaryldioxane bei tiefen Temperaturen

Um die Frage zu überprüfen, ob die teilweise schon bei Raumtemperatur behinderte Ringinversion des Dioxansessels bei noch geringeren Temperaturen vollständig unterdrückt werden kann, wurden im folgenden Experiment ^1H -NMR-Spektren der Dioxane **8f** ($\text{R}=\text{2-H}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4$) und **8q** ($\text{R}=\text{4-Cl-C}_6\text{H}_4$) bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.

In Abbildung 9 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **8q** bei $+25^\circ\text{C}$, $+5^\circ\text{C}$ und -15°C dargestellt. Man sieht deutlich die starke Verbreiterung des CH_2 -Signals, bei der Temperaturerniedrigung auf $+5^\circ\text{C}$, sowie den Übergang in ein symmetrisches Multipllett bei -15°C , das durch geminale und vicinale Kopplungen der axialen bzw.

äquatorialen Protonen am Dioxangerüst entstanden ist. Die Rotation der para-substituierten Phenylringe scheint bei tiefen Temperaturen noch stärker eingeschränkt zu sein, wird aber nicht vollkommen gestoppt, was zu einem komplizierten Multipllett führt. Dies ändert sich auch nicht bei Abkühlung der Meßtemperatur auf -60°C .

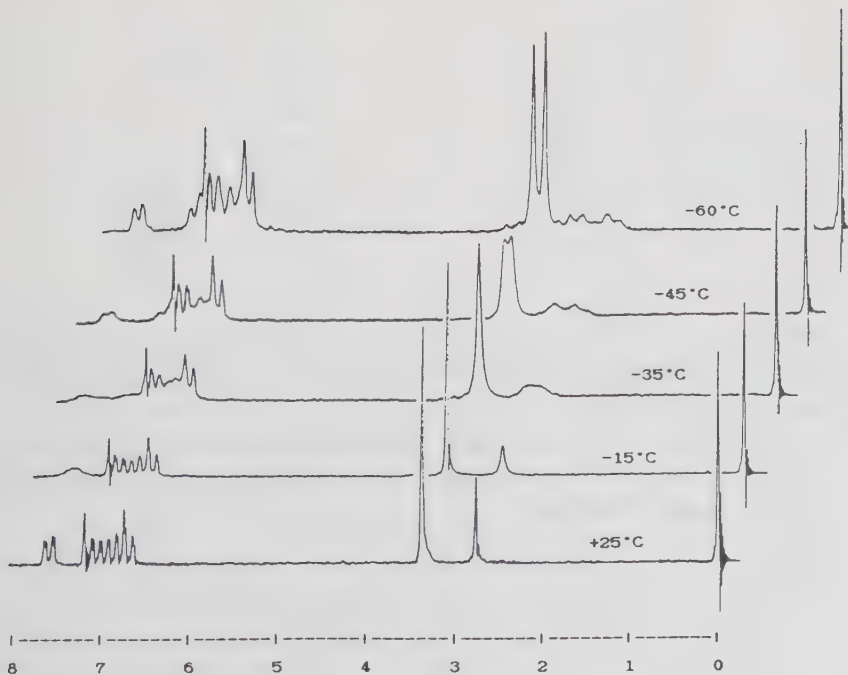
Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von **8q** in CDCl_3 , bei $+25^{\circ}\text{C}$, $+5^{\circ}\text{C}$ und -15°C aufgenommen



Das ^1H -NMR-Spektrum des in ortho-Position substituierten Dioxans **8f** (Abb. 10) zeigt bei Raumtemperatur für die Protonen der CH_2 -gruppen und der Methoxyreste scharfe Singulettts, sowie für die aromatischen Protonen ein Multipllett aus Dublettts mit Kopplungskonstanten von zwei Hertz. Interessant ist weiterhin, daß erst bei Minustemperaturen ein leicht verbreitertes Singu-

lett für die CH_2 -Protonen auftritt, das über ein sehr breites, strukturloses Singulett bei -35°C , schließlich bei -60°C in ein symmetrisches, schwach strukturiertes Multiplett übergeht. Das scharfe Methoxysignal in Abbildung 10 macht deutlich, daß die gegenseitige Umwandlung der beiden Sesselformen bis -15°C noch so rasch abläuft, daß man für die Methoxygruppen an den axial und äquatorial stehenden Phenylringen im Mittel nur ein Signal erhält. Wird die Meßtemperatur auf -35°C verringert, so wird die Ringinversion verlangsamt, und ein verbreitertes Singulett tritt auf. Bei -45°C beginnt das Methoxysignal in ein Dublett aufzuspalten und bei -60°C schließlich findet man zwei getrennte Signale, deren unterschiedliche chemische Verschiebungen von den jetzt axial bzw. äquatorial fixierten ortho-Anisylresten herrühren.

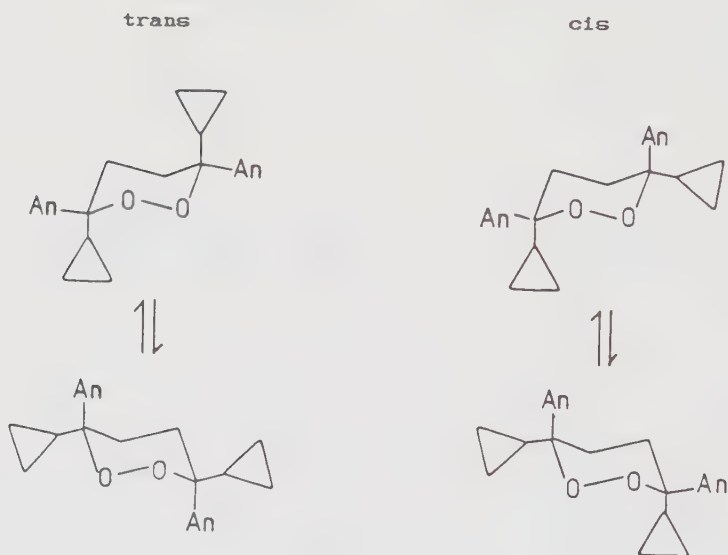
Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum von 8f in CDCl_3 , aufgenommen bei $+25^\circ\text{C}$, -15°C , -35°C , -45°C und -60°C



5.2.3. 3,6-Diaryl-1,2-dioxane

Als typischer Vertreter der 3,6-Dianisyl-1,2-dioxane 45 soll im folgenden das 3,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-3,6-dicyclopropyl-1,2-dioxan 45a näher betrachtet werden.

Abb. 11: Strukturformel von 45a



Wie aus Abb. 11 hervorgeht, liegt die trans-Form von 45a in zwei nicht-äquivalenten Sesselformationen (mit den Anisylgruppen in äquatorialer (e,e) oder axialer (a,a) Position) vor. Im Kristall liegt die di-axiale Anordnung der p-Anisylgruppen vor (Abb. 12, S. 60). Die beiden Sesselkonformationen von cis-45a sind dagegen identisch.

Bei der Photooxygenierung des 1-Anisyl-1-cyclopropylethylens 13a wurden zwei isomere 1,2-Dioxane 45a isoliert (vgl. Kap. 4.2.1. und 9.4.2.), die bei 126-127°C bzw. bei 113-114°C schmelzen. Mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 12, S. 60) wird gezeigt, daß das höherschmelzende Dioxan 45a trans-Struktur besitzt. Die einzelnen Bindungsabstände der Atome im Molekül trans-45a und die entsprechenden Standardabweichungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tab. 10: Bindungsabstände in trans-45a

Atome	Abstand (Å)	Standardabweichungen (Å)
O ₁ - O ₂	1,474	0,004
O ₁ - C ₅	1,459	0,004
O ₂ - C ₃	1,451	0,005
C ₃ - C ₄	1,527	0,005
C ₄ - C ₅	1,526	0,006
C ₅ - C ₆	1,507	0,006
C ₆ - C ₇	1,533	0,004
C ₇ - C ₈	1,395	0,004
C ₁₀ - O ₃	1,363	0,003
O ₃ - C ₁₃	1,445	0,006
C ₆ - C ₁₄	1,525	0,006
C ₁₄ - C ₁₅	1,491	0,007
C ₁₄ - C ₁₆	1,499	0,006
C ₁₅ - C ₁₆	1,489	0,008

Abb. 12: Röntgenstrukturanalyse von *trans*-45a (Ortep-Plot)

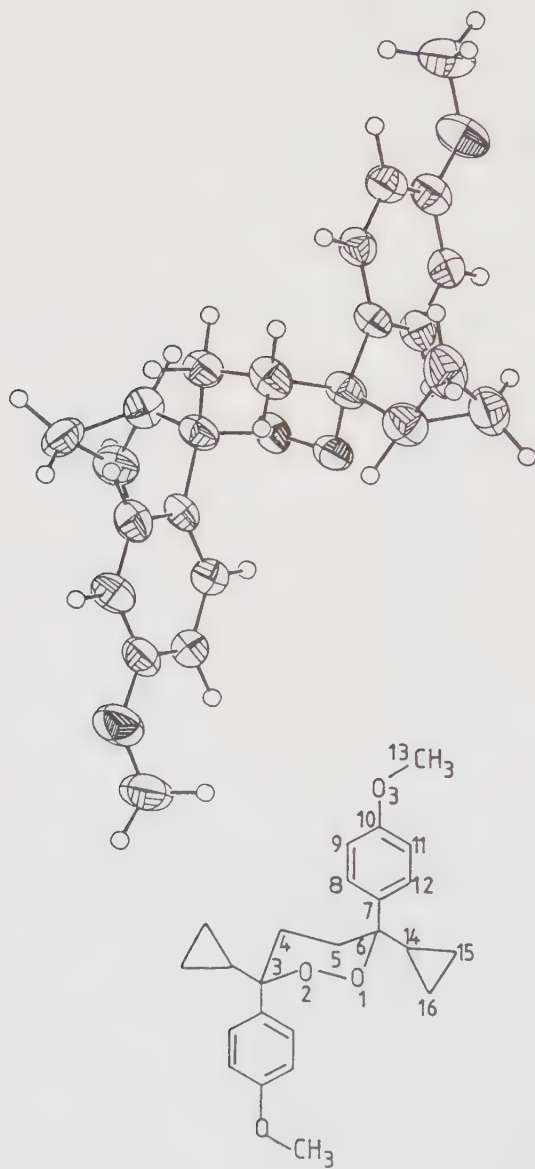


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-45a, aufgenommen in CDCl_3 bei Raumtemperatur

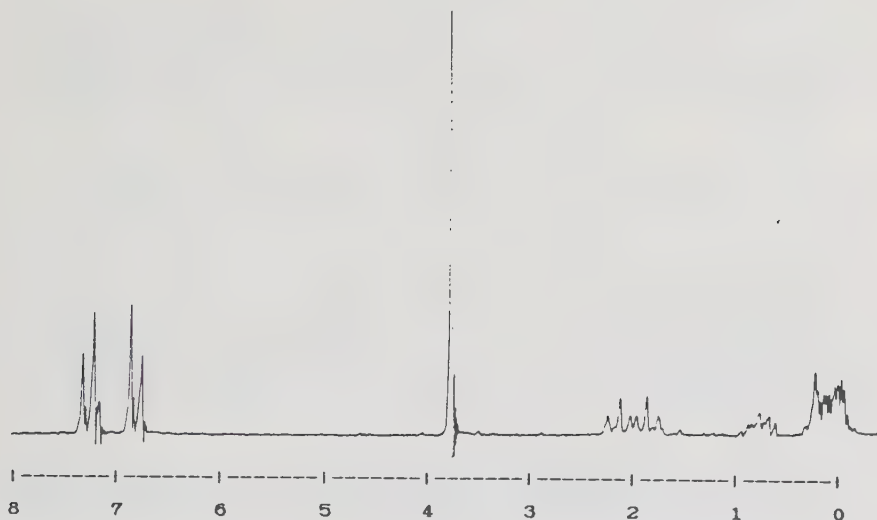
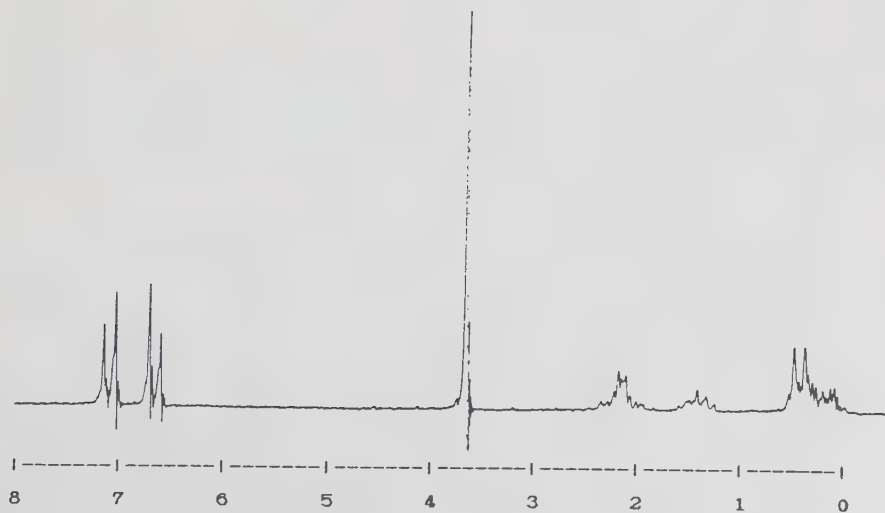


Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum von *cis*-45a, aufgenommen in CDCl_3 bei Raumtemperatur

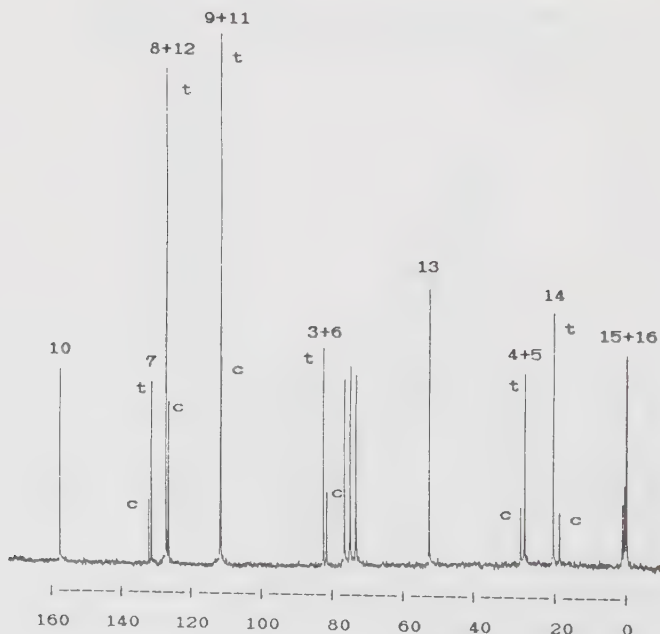


In den ^1H -NMR-Spektren unterscheiden sich trans- (Abb. 13) und cis-Form (Abb. 14) von 45a deutlich.

Am auffälligsten ist der Unterschied im Hochfeldbereich bei etwa 2 ppm. Dort liefert das AA'BB'-System der vier Methylenprotonen des Dioxanrings in der trans-Verbindung ein symmetrisches Multiplett, das aus zwei pseudo-Tripletts ($\delta_1 = 1,88 \text{ nm}$; $\delta_2 = 2,14 \text{ nm}$) besteht. Im cis-Isomeren dagegen findet man ein stark strukturiertes, verbreitertes Singulett. Die Cyclopropylprotonen in trans-45a liegen bei höherem Feld, die Signale für die Methoxygruppe und für die aromatischen Protonen bei tieferem Feld als die im cis-Dioxan.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren der trans- und cis-45a-Verbindungen unterscheiden sich deutlich, wie Abb. 15 zeigt (das Mischungsverhältnis von trans- und cis-Isomeren ist etwa 3:1).

Abb. 15: ^{13}C -NMR-Spektrum von 45a in CDCl_3 bei Raumtemperatur;
trans-45a/cis-45a $\approx$ 3:1



Mit Hilfe von Vergleichsspektren ähnlicher Verbindungen und den spektroskopischen Daten verwandter Moleküle (Lit. 62) wurden die ^{13}C -NMR-Signale in Abb. 15 den C-Atomen von 45a (Abb. 12) zugeordnet. Nur die Kohlenstoffe 10 und 13 sind für trans-45a (t) und cis-45a (c) identisch. Die Zahlenwerte der chemischen Verschiebungen sind in Kapitel 9.4.2. aufgeführt.

5.2.4. Koaleszenztemperaturen einiger Tetraaryldioxane

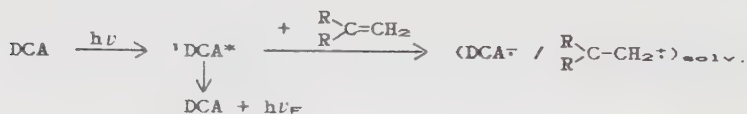
Von einigen Tetraaryl-substituierten Dioxanen 8 wurden mehrere ^1H -NMR-Spektren zwischen $+25^\circ\text{C}$ und -60°C in 5°C -Intervallen aufgenommen. Damit läßt sich die Koaleszenztemperatur T_k abschätzen, ab der die Ringinversion des Dioxangerüsts unterbunden wird, d.h. ab welcher das verbreiterte Singulett der CH_2 -Protonen in ein Multiplett und das Methoxy- bzw. Methylsignal am Phenylrest in ein Dublett aufzuspalten beginnt.

Für das unsubstituierte Tetraphenyldioxan 8a und die in para-Stellung substituierten Tetraaryldioxane 8b, 8h, 8i und 8q (vgl. Abb. 9) findet man Koaleszenztemperaturen zwischen $+5^\circ\text{C}$ und 0°C . Beim ortho-substituierten Dioxan 8f dagegen, tritt eine Koaleszenz erst bei etwa -40°C (vgl. Abb. 10) auf. Koaleszenztemperaturen für Tetraaryldioxane sind bislang nicht bekannt; 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2-dioxan, eine farblose Flüssigkeit, koalesziert laut Literatur bei $+12^\circ\text{C}$ (Lit.61).

6. Mechanismus der Dioxanbildung

6.1. Fluoreszenzlöschung von DCA unter Elektronen-Transfer

Die ersten Schritte der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von Olefinen in Acetonitril bestehen in der elektronischen Anregung des Sensibilisators DCA durch Licht und der nachfolgenden als Elektronen-Transfer ablaufenden Fluoreszenzlöschung von $^1\text{DCA}^*$ durch das Olefin unter Bildung eines Radikalienpaares:



Die Elektronen-Transfer-Reaktion findet jedoch nur statt, wenn die Elektronenübertragung vom Olefin auf das angeregte $^1\text{DCA}^*$ exergonisch ($\Delta G < 0$) verläuft.

Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG für einen Elektronen-Transfer von einem Donor D (Olefin) auf $^1\text{DCA}^*$ läßt sich nach der Rehm-Weller-Gleichung (Lit. 24b) berechnen:

$$\Delta G = 23,06 [E_{\text{ox}}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}^{\text{red}}(\text{DCA}) - e_0^2/\epsilon r - E_{0,0}(\text{DCA})] \text{ kcal/Mol} \quad (\text{Gl. 1})$$

$E_{\text{ox}}^{\text{ox}}(\text{D})$ = Oxidationspotential des Donors (Olefin)

$E_{\text{red}}^{\text{red}}(\text{DCA})$ = Reduktionspotential von DCA = -0,89 V in MeCN

$E_{0,0}(\text{DCA})$ = Singulett-Anregungsenergie von DCA = 2,88 eV in MeCN (Lit. 6)

$e_0^2/\epsilon r$ = Energieänderung bei der Trennung der Radikalien
 = 0,06 eV in MeCN (Lit. 6)

Das Reduktionspotential von DCA wurde durch cyclische Voltammetrie in MeCN gegen SCE gemessen; es ist mit dem Wert aus Lit. 6 identisch.

Eine negative Freie Reaktionsenthalpie ΔG ergibt sich aus Gleichung 1 nur dann, wenn das Oxidationspotential des Olefins kleiner als 2,05 Volt ist. Diese Bedingung trifft, mit Ausnahme von 1,1-Di-(p-nitrophenyl)-ethylen **7a**, auf alle hier eingesetzten Olefine zu. Einschränkend muß gesagt werden, daß die in Tabelle 12 (Seite 73) aufgeführten ΔG -Werte nur in erster Näherung gelten, da die Oxidationspotentiale der Olefine alle irreversibel sind, und die Rehm-Weller-Gleichung streng genommen nur für reversible Oxidationspotentiale gilt. Man findet jedoch eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, wie die eigenen Ergebnisse zeigen, und wie auch von Foote bestätigt wurde (Lit. 25a, 65).

Mit Hilfe einer von Rehm und Weller empirisch abgeleiteten Gleichung läßt sich die Freie Reaktionsenthalpie ΔG für einen Elektronen-Transfer-Prozeß in Acetonitril mit der Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung k_a in Beziehung setzen (Lit. 24b):

$$k_a = \frac{2 \times 10^{10} \text{ (Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}}{1 + 0,25 [\exp (\Delta G^\ddagger/RT) + \exp (\Delta G/RT)]} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\text{mit } \Delta G^\ddagger = \sqrt{(\Delta G/2)^2 + (\Delta G^\ddagger(0))^2} + \Delta G/2$$

und $\Delta G^\ddagger(0) = 2,4 \text{ kcal/Mol}$ = Freie Aktivierungsenergie, wenn $\Delta G = 0$;
 $R = 1,987 \text{ cal/K} \cdot \text{Mol}$ (Gaskonstante).

Die intensiv blaue Fluoreszenz von DCA in Acetonitril (Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_F = 0,90$, Lit. 66) wird durch Zugabe der Olefine 7, 13 und 14-21 gelöscht. Die Geschwindigkeitskonstante k_q der Löschung wird mit Gleichung 2 berechnet. Die Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten k_q -Werten bestätigt die Annahme, daß die Löschung mit einer Elektronenübertragung verbunden ist.

6.1.1. Messung der Fluoreszenzlöschung

Zur Ermittlung der Fluoreszenzlöschkonstanten k_q , mißt man die relativen Fluoreszenzintensitäten als Funktion der Löscherkonzentration Q nach der Stern-Volmer-Beziehung (Gleichung 3).

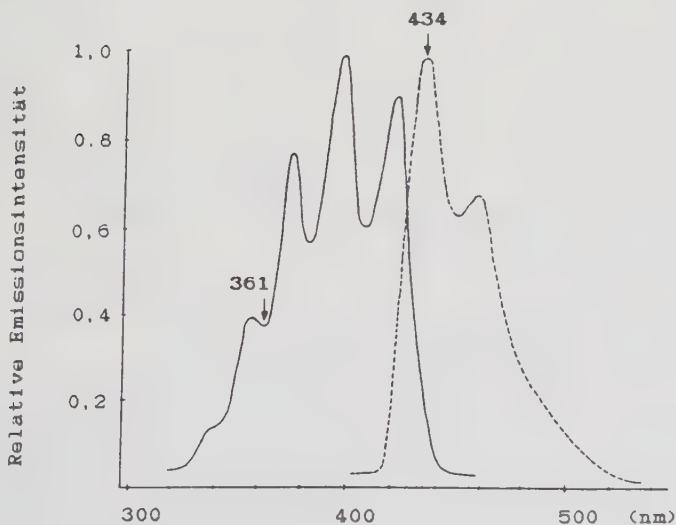
$$I_0^F/I_q^F = 1 + k_q\tau(^1DCA^*)[Q] \quad (Gl. 3)$$

I_q^F und I_0^F bedeuten darin die Fluoreszenzintensitäten mit und ohne Löschsubstanz Q , k_q ist die Löschkonstante von Q und $\tau(^1DCA^*)$ ist die Lebensdauer von $^1DCA^*$ in Abwesenheit von Q . Trägt man I_0^F/I_q^F gegen die Löscherkonzentration $[Q]$ auf, so erhält man eine Gerade, die die y-Achse etwa bei 1 schneiden sollte. Aus der Steigung der Geraden $k_q\tau(^1DCA^*)$, die durch lineare Regression ermittelt wird, läßt sich, bei bekannter Lebensdauer von $^1DCA^*$ in Acetonitril ($\tau = 15,3$ ns, Lit. 67), die Löschkonstante k_q berechnen. In CCl_4 kann nur die Steigung $k_q\tau(^1DCA^*)$ angegeben werden, da für dieses Lösungsmittel die Lebensdauer $\tau(^1DCA^*)$ nicht bekannt ist.

Zur experimentellen Bestimmung der relativen Fluoreszenzintensitäten I_0^F/I_q^F werden aus Gründen der Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit nur solche Anregungs- und Emissionswellenlängen gewählt, die Minima oder Maxima des DCA-Absorptions-

spektrums bzw. Fluoreszenzspektrums entsprechen (Abb. 16). Die Fluoreszenzemission wurde bei $\lambda_{em} = 434$ nm gemessen, als Anregungswellenlänge benutzten wir $\lambda_{exc} = 361$ nm. Da die stickstoffhaltigen Olefine 7a.g.r.s in diesem Bereich bereits Licht absorbieren, wurden die k_q -Werte dieser Verbindungen nicht bestimmt (vgl. Tab. 12, S. 73).

Abb. 16: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von DCA bei 25°C



In Tabelle 10 sind die Meßdaten der Fluoreszenzlöschung von 'DCA' in Gegenwart des 1,1-Diarylolefins 71 ($R^1=R^2$ =Tolyl), in den Lösungsmitteln Acetonitril bzw. Tetrachlorkohlenstoff, zusammengestellt. Abb. 17 stellt die aufgeführten Werte graphisch dar. Die Durchführung dieser Messungen ist in Kapitel 9.1. beschrieben.

Tab. 10: Meßdaten zu Abbildung 17

a) Fluoreszenzlöschung von DCA mit Zi in MeCN

Einwaage (mg) pro 10 ml	Konz. $\times 10^2$ (Mol/l)	I_0^F/I_a^F
3,90	0,19	1,23
8,70	0,42	1,73
13,80	0,66	2,21
20,80	1,00	2,84
28,10	1,35	3,64
31,50	1,51	3,95
34,60	1,66	4,31
39,80	1,91	4,79

Steigung der Geraden k_{aT} ('DCA*'): $2,07 \times 10^2 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$

Achsenabschnitt: 0,83

Korrelation: 0,999

b) Fluoreszenzlöschung von DCA mit Zi in CCl_4

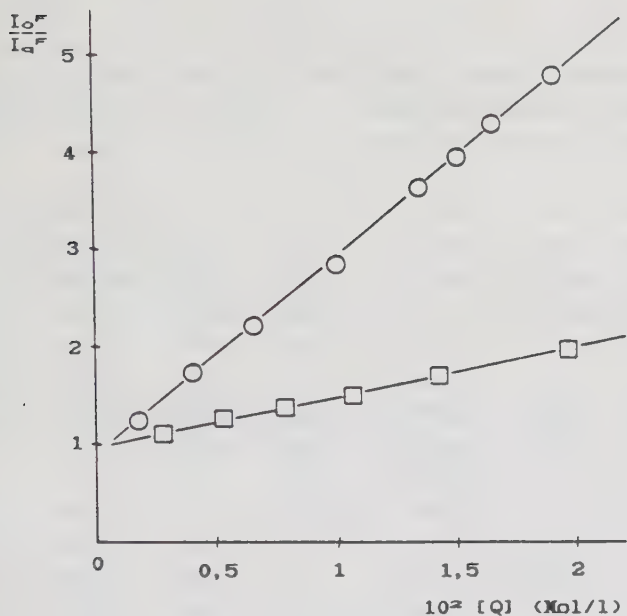
Einwaage (mg) pro 10 ml	Konz. $\times 10^2$ (Mol/l)	I_0^F/I_a^F
6,30	0,30	1,11
11,50	0,55	1,24
16,40	0,79	1,37
22,35	1,07	1,49
29,85	1,43	1,69
41,20	1,98	1,97

Steigung der Geraden k_{aT} ('DCA*'): $0,51 \times 10^2 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$

Achsenabschnitt: 0,96

Korrelation: 0,999

Abb. 17: Löschung der DCA-Fluoreszenz mit Zi in MeCN (○) und CCl₄ (□) bei Raumtemperatur



Wie aus Tab. 10 und Abb. 17 hervorgeht, ist die Steigung $k_{q\tau}('DCA^*)$ der Geraden für Acetonitril-Lösungen wesentlich größer als für CCl₄-Lösungen. Diese Aussage wird mit den $k_{q\tau}('DCA^*)$ -Werten der Olefine Zm und 13a bestätigt und stimmt gut mit den Ergebnissen überein, die mit anderen Olefinen gefunden wurden (Lit. 31). Ferner wurde mit den Olefinen Zb und Zi eine starke Erhöhung der Löschkonstante k_q beim Übergang von Benzol auf Acetonitril festgestellt, deren Ursache offenbar in der zunehmenden Polarität des Lösungsmittels gesehen wird (Lit. 68).

In Tab. 11 sind die experimentell ermittelten Steigungen $k_{gr}(\text{'DCA*})$, die Schnittpunkte mit der y-Achse und die Korrelationsfaktoren der linearen Regressionen zusammengestellt.

Tab. 11: Steigung, Achsenabschnitt und Korrelation der "Fluoreszenzlösch-Geraden" in MeCN bei 25°C, ermittelt durch lineare Regression

Ole-	Steigung	Achsen-	Korre-	Ole-	Steigung	Achsen-	Korre-
fin	$\times 10^{-2}$	abschnitt	lation	fin	$\times 10^{-2}$	abschnitt	lation
7a	-	-	-	13a	2,82	0,91	0,999
7b	2,81	0,95	0,999	13b	2,75	0,78	0,999
7c	2,51	0,81	0,999	13c	2,49	0,84	0,998
7d	2,65	0,90	0,999	13d	2,80	0,77	0,999
7e	2,36	0,83	0,999	13e	-	-	-
7f	2,59	0,71	0,999	13f	2,71	0,82	0,999
7g	-	-	-	13g	0,57	0,92	0,998
7h	2,14	0,91	0,999	14	2,78	0,84	0,999
7i	2,07	0,83	0,999	15	1,69	0,90	0,999
7k	2,12	0,91	0,999	16	2,73	0,88	0,999
7l	2,12	0,81	0,999	17	1,56	0,61	0,989
7m	1,89	0,76	0,997	18	1,71	0,83	0,999
7n	1,66	0,85	0,998	19	1,48	0,93	0,999
7o	1,33	0,80	0,995	20	3,43	0,89	0,999
7p	1,04	0,75	0,990	21	3,06	0,82	0,995
7q	1,12	0,78	0,995				
7r	-	-	-				
7s	-	-	-				

Die Elektronenübertragung erfolgt auf der Stufe des Stoßkomplexes. Dabei wird die Fluoreszenz von A^* gelöscht, indem im unpolaren Lösungsmittel ein Exciplex gebildet wird oder im polaren Medium ein Radikationenpaar entsteht, das sich vorerst noch im primären Lösungsmittelkäfig aufhält. Die Dissoziation in getrennte, solvatisierte Radikationen steht in Konkurrenz zu zwei anderen Prozessen: dem Elektronen-Rücktransfer unter Ausbildung der Grundzustände $(A + D)$ oder $^3A^* + D$ bzw. $A + ^3D^*$. Der im unpolaren Medium entstandene Exciplex kann unter Abgabe einer energiearmen Strahlung, der sogenannten Exciplexemission, oder auch strahlungslos unter Wärmeabgabe in den Grundzustand $(A + D)$ übergehen; ferner kann er unter Umständen in $^3A^* + D$ bzw. $A + ^3D^*$ übergehen. Die schwache Exciplexemission erkennt man neben der starken Fluoreszenzstrahlung im allgemeinen nur dann, wenn die Fluoreszenz durch eine große Menge an Löschsubstanz (0,5-1,0 Mol/l) stark abgeschwächt wird.

6.1.3. Verknüpfung von k_q , ΔG , und E°

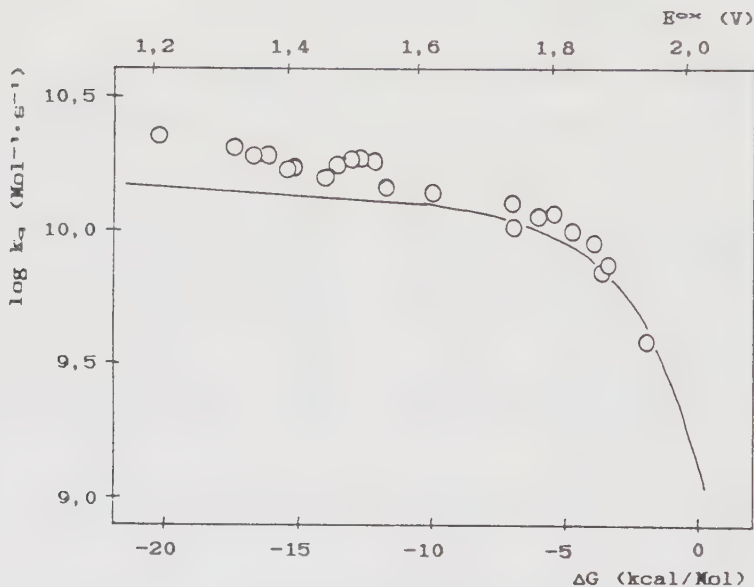
In Tabelle 12 sind die Oxidationspotentiale, Freien Reaktionsenthalpien und Fluoreszenzlöschkonstanten zusammengefaßt. Die Bestimmung der Oxidationspotentiale wird in den Kapiteln 6.1.4. und 9.1. ausführlich beschrieben. Die Freien Reaktionsenthalpien ΔG wurden mit Hilfe der Rehm-Weller-Gleichung (Gl. 1) berechnet, und den experimentell ermittelten Fluoreszenzlöschkonstanten k_q^{exp} wurden die entsprechenden, nach Gleichung 2 berechneten Werte k_q^{ber} , gegenübergestellt.

Tabelle 12: Oxidationspotentiale, Freie Reaktionsenthalpien, sowie experimentell ermittelte und berechnete Fluoreszenzlöschkonstanten der Olefine 7, 13 und 14-21 bei 25°C.

Ole-	E ^{ox}	ΔG	k _a × 10 ⁻¹⁰		Ole-	E ^{ox}	ΔG	k _a × 10 ⁻¹⁰	
fin	(V)	(kcal/Mol)	(Mol ⁻¹ s ⁻¹)		fin	(V)	(kcal/Mol)	(Mol ⁻¹ s ⁻¹)	
			exp.	ber.				exp.	ber.
7a	0,66	-32,05	-	1,50	13a	1,35	-16,14	1,84	1,38
7b	1,32	-16,83	1,84	1,39	13b	1,35	-16,14	1,80	1,38
7c	1,38	-15,45	1,64	1,37	13c	1,39	-15,22	1,63	1,36
7d	1,39	-15,22	1,73	1,36	13d	1,48	-13,14	1,83	1,32
7e	1,44	-14,07	1,54	1,34	13e	1,50	-12,68	-	1,31
7f	1,46	-13,61	1,69	1,33	13f	1,52	-12,22	1,77	1,29
7g	1,53	-11,69	-	1,29	13g	1,96	- 2,08	0,37	0,44
7h	1,54	-11,76	1,40	1,29	14	1,51	-12,45	1,82	1,31
7i	1,66	- 8,99	1,35	1,18	15	1,81	- 5,53	1,11	0,94
7k	1,66	- 8,99	1,39	1,18	16	1,48	-13,14	1,78	1,32
7l	1,75	- 6,92	1,39	1,06	17	1,74	- 7,15	1,02	1,08
7m	1,75	- 6,92	1,24	1,06	18	1,93	- 2,77	1,12	0,56
7n	1,79	- 6,00	1,09	0,98	19	1,84	- 4,84	0,97	0,86
7o	1,88	- 3,92	0,87	0,74	20	1,17	-20,29	2,24	1,43
7p	1,89	- 3,67	0,68	0,70	21	1,29	-17,53	2,00	1,40
7q	1,90	- 3,46	0,73	0,67					
7r	2,02	- 0,69	-	0,21					
7s	2,32	+ 6,23	-	-					

In Abbildung 19 sind die experimentell gemessenen Fluoreszenzlöschkonstanten k_a^{exp} der Olefine 7, 13 und 14-21 gegen die Freien Reaktionsenthalpien und die Oxidationspotentiale obiger Olefine aufgetragen. Die durchgezogene Linie gibt die Lage der nach Gleichung 2 berechneten k_a -Werte (k_a^{ber}) an, die Punkte stellen die experimentellen k_a -Werte (k_a^{exp}) aus Tabelle 12 dar.

Abb. 19: k_q als Funktion von ΔG und E^{ox} in MeCN bei Raumtemperatur ($\circ = k_q^{exp}$; — = k_q^{ber}).



Wie aus der durchgezogenen Linie in Abb. 19 ersichtlich ist, sollte eine Elektronen-Transfer-Fluoreszenzlöschung von 'DCA*' bei einer freien Reaktionsenthalpie von $\Delta G \leq -5$ kcal/Mol bzw. bei einem Oxidationspotential von $E^{ox} \leq 1,8$ V mit einer Geschwindigkeitskonstante von über 10^{10} Mol⁻¹s⁻¹, also diffusionskontrolliert, ablaufen ($k_q^{diff} \approx 1,6 \times 10^{10}$ Mol⁻¹s⁻¹; Lit. 1).

Die gute Übereinstimmung von k_q^{exp} und k_q^{ber} spricht für den Elektronen-Transfer als Mechanismus der Fluoreszenzlöschung. Tatsächlich erfolgt dieser Transfer mit den Olefinen 7a-7n, 13a-13f, 14, 16, 20 und 21 diffusions- oder beinahe diffusionskontrolliert, mit den Olefinen 7a-7q, 13g, 15, 17, 18 und 19 mit entsprechend geringeren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Literaturdaten für die Löschkonstanten sind nur für die Olefine 7b, 7i, und 7-q bekannt. In Lit. 67a wurde für $\tau(^1\text{DCA}^*)$ ein Wert von 15,3 ns eingesetzt, in Lit. 68 wurde mit $\tau(^1\text{DCA}^*) = 15,2$ ns gerechnet.

7b: $k_q = 1,70 \times 10^{10} \text{ Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Lit. 68)

7i: $k_q = 1,40 \times 10^{10} \text{ " "}$ (Lit. 68)

7-q: $k_q = 0,85 \times 10^{10} \text{ " "}$ (Lit. 67a)

6.1.4. Oxidationspotentiale

Die Oxidationspotentiale der Olefine 7, 13 und 14-21 sind alle irreversibel. Das Reduktionspotential von DCA dagegen ist reversibel.

Unter einem reversiblen Vorgang im elektrochemischen Sinn versteht man eine Elektronenübertragung, die wesentlich schneller abläuft, als alle anderen an diesem Prozeß beteiligten Schritte einschließlich der Diffusion. Bei einem reversiblen System stellen sich an der Elektrode die Konzentrationen von Substrat und Produkt sehr schnell ein und der elektrochemische Vorgang befindet sich im Nernstschen Gleichgewicht.

Als repräsentative Beispiele sind in den Abbildungen 20 und 21 die Cyclovoltammogramme von 1,1-Ditolylethylen 7i (irreversibel) und DCA (reversibel) dargestellt. Bei beiden Messungen wurde mit 1 mmol Substanz, sowie mit den Vorschubgeschwindigkeiten $v = 100, 200, 300$ und 400 mV/s gearbeitet.

Abb. 20: Cyclovoltammogramm von Zn in MeCN gegen SCE

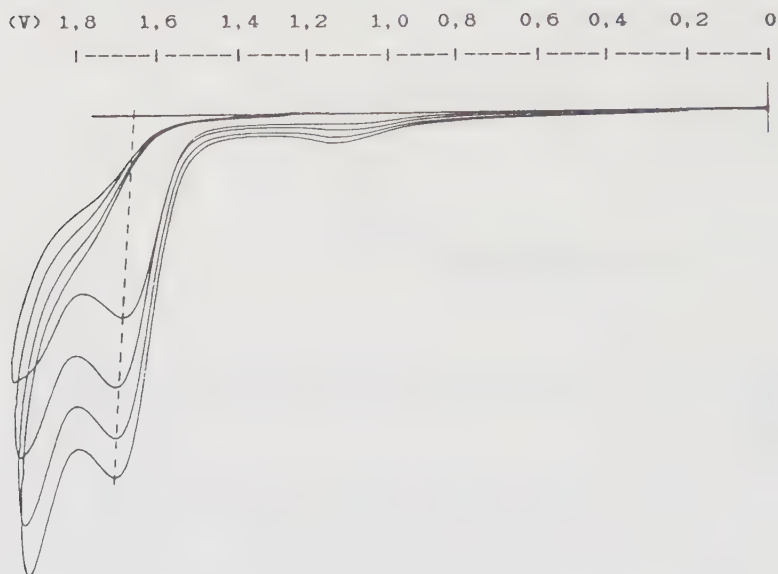
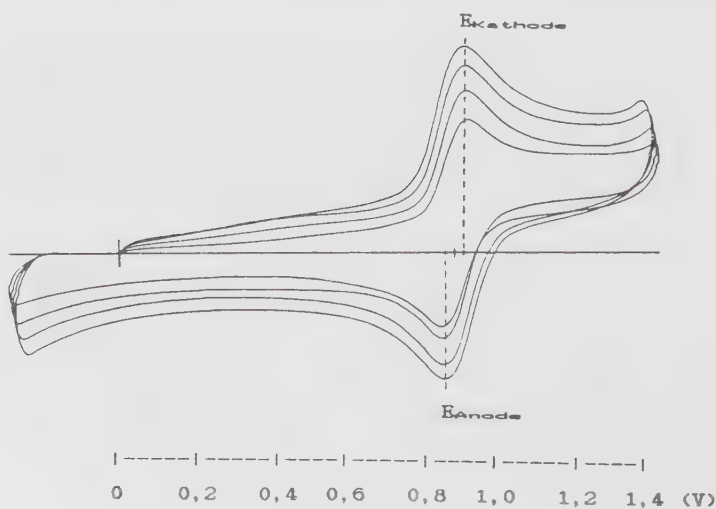
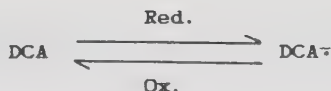


Abb. 21: Cyclovoltammogramm von DCA in MeCN gegen SCE

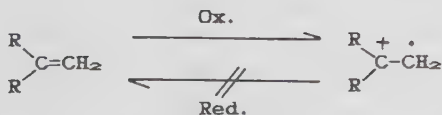


Das Oxidationspotential von 71 wird durch Verbinden der vier Minima, die aus unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten resultieren, und anschließende Extrapolation auf die Grundlinie ($v = 0$ mV/s) ermittelt. Im reversiblen Voltammogramm von DCA dagegen liegen alle Maxima beim selben Potential (E_{kathode}) und alle Minima (E_{anode}) befinden sich ebenso bei einem bestimmten Potential. E_{kathode} gibt die Spannung an, die zum Reduktionsschritt der neutralen Molekel benötigt wird; E_{anode} entspricht der Spannung zur Oxidation des entstandenen Radikalanions. Das reversible Reduktionspotential $E_{\text{H}^{\text{Red}}}$ erhält man, indem man jeweils Minima und Maxima im Cyclovoltammogramm miteinander verbindet und die zwei resultierenden Geraden zur Grundlinie verlängert. $E_{\text{H}^{\text{Red}}}$ ist exakt der Mittelpunkt zwischen beiden Spannungen (Lit. 70).

Während in einem reversiblen System Oxidations- und Reduktionsschritt innerhalb eines cyclovoltametrischen Meßvorgangs aufeinander folgen,



ist es im irreversiblen Fall nicht möglich, den einmal erfolgten Oxidationsschritt durch eine Reduktion wieder aufzuheben.



Das bedeutet, daß entweder die Elektronen zwischen dem Olefin und der Elektrode nicht schnell genug übertragen werden, oder daß das durch Oxidation entstandene Radikalkation schneller von der Elektrode wegdiffundiert, als die Rückgabe des Elektrons erfolgt. Auch eine Reaktion des Radikalkations, z.B. mit einem neutralem Olefin unter Dimerisierung, wäre denkbar.

Eine Zusammenfassung der vielfältigen, modernen Anwendungsmöglichkeiten in der Cyclovoltammetrie wird in einem Übersichtsartikel von *Heinze* gegeben (Lit. 71).

Leider ist ein Vergleich von Oxidations- und Reduktionspotentialen mit entsprechenden Literaturangaben nur selten möglich, da die Potentiale von verschiedenen Parametern abhängen, die nur in wenigen Fällen übereinstimmen. In Tabelle 13 werden die von mir bestimmten Oxidationspotentiale $E^{\text{ox}}_{\text{exp.}}$ einiger Olefine (Meßgenauigkeit: $\pm 0,02$ Volt) jenen von anderen Autoren gemessenen Werten ($E^{\text{ox}}_{\text{Lit.}}$) gegenübergestellt.

Tab. 13: Oxidationspotentiale einiger Olefine im Vergleich mit Literaturdaten

Olefin	$E^{\text{ox}}_{\text{exp.}}$ (V)	$E^{\text{ox}}_{\text{Lit.}}$ (V)	Differenz (V)	Literatur
<u>7a</u>	0,66	0,32	0,34	36b
<u>7b</u>	1,32	0,95	0,37	36b
<u>7i</u>	1,66	1,21	0,45	36b
<u>7o</u>	1,88	1,48	0,40	42
"	"	1,52	0,31	72
"	"	1,58	0,30	36b
<u>13d</u>	1,48	1,15	0,33	42

Die in den Tabellen 2-4 (S. 15-16) aufgeführten Oxidationspotentiale der Olefine 7, 13 und 14-21 (vgl. auch Tab. 13, S. 78 und Tab. 15, S. 80) wurden mit einer Pt-Elektrode in Acetonitril gegen SCE gemessen (Leitsalz: 0,1 Mol/l Et_4NBF_4). Die Ergebnisse von Moutet und Reverdy (Lit. 36b) wurden mit einer Platin-Elektrode gegen eine Ag/Ag^+ -Elektrode (10^{-2} Mol/l), diejenigen von Kojima und seinen Mitarbeitern (Lit. 42) gegen eine 0,1 molare Ag/AgNO_3 -Elektrode und die von Eberson und Nyberg (Lit. 72) mit einer rotierenden Pt-Elektrode in einer HOAc/NaOAc -Lösung (0,5 Mol/l) bestimmt. Die Oxidationspotentiale divergieren um 0,3 - 0,45 V. Da also unterschiedliche Meßmethoden offensichtlich zu verschiedenen Werten führen, sollten nur solche Potentiale verglichen werden, die unter exakt gleichen Bedingungen erhalten wurden.

Für die Abhängigkeit der Oxidationspotentiale der 1,1-Diaryl-olefine 7 von den Substituenten läßt sich eine Freie Lineare Energiebeziehung (Hammett-Gleichung) nach Gl. 4 (Lit. 73) erwarten.

$$E_{ox} = (RT/nF)\rho\sigma^+ \quad (\text{Gl. 4})$$

Trägt man die Oxidationspotentiale von 7 gegen die Summe der entsprechenden σ^+ -Konstanten auf ($\sigma^+ = 1/[\rho \times \log(k/k_0)]$, Lit. 74), so erhält man eine Gerade, deren Steigung der Reaktionskonstanten ρ proportional ist. Da jedoch Gleichung 4 für reversible Potentiale aufgestellt wurde, ist die graphische Darstellung in Abbildung 22 nur in erster Näherung gültig.

Die verwendeten σ^+ -Werte (Lit. 74) sind für die hier relevanten Substituenten in Tabelle 14 zusammengestellt. Tabelle 15 gibt die Summe der σ^+ -Werte und die bereits in Tabelle 2 (S. 15) aufgeführten Oxidationspotentiale wieder.

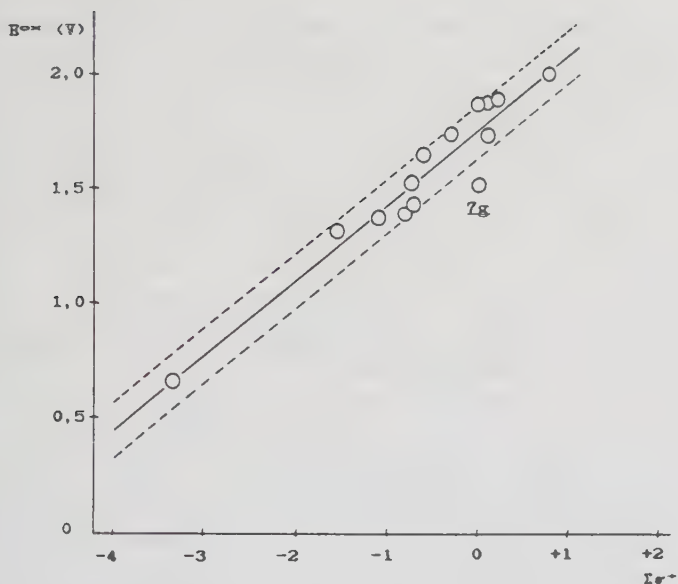
Tab. 14: Hammett- σ^+ -Konstanten einiger Substituenten

R	σ^+
4-Me ₂ N	-1,70
4-MeO	-0,78
4-PhO	-0,50
4-Me	-0,31
H	0
3-MeO	+0,05
4-Cl	+0,11
4-NO ₂	+0,79

Tab. 15: $\Sigma\sigma^+$ -Werte und $E^{\text{ox}}_{\text{exp.}}$ -Werte der Olefine 7 ohne die ortho-substituierten Ethylene 7f,n

Olefin <u>7</u>	$\Sigma\sigma^+$	$E^{\text{ox}}_{\text{exp.}}$ (V)
a	-3,40	0,66
b	-1,56	1,32
c	-1,09	1,38
d	-0,78	1,39
e	-0,67	1,44
g	+0,01	1,53
h	-1,00	1,54
i	-0,62	1,66
k	-0,62	1,66
l	+0,10	1,75
m	-0,31	1,75
o	0	1,88
p	+0,11	1,89
q	+0,22	1,90
r	+0,79	2,02
s	+1,58	2,32

Abb. 22: Oxidationspotentiale der Olefine Σ als Funktion von $\Sigma\sigma^+$



Die Ethylene Σ_f und Σ_n wurden nicht berücksichtigt, da sie Substituenten in der ortho-Position des Aromaten tragen, und die Hammett-Gleichung nur für Moleküle gültig ist, die keine sterische Hinderung am Reaktionszentrum erfahren.

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-square method) erhält man für die Abhängigkeit der Oxidationspotentiale der Olefine Σ von $\Sigma\sigma^+$ eine Ausgleichsgerade mit der Steigung von 327 mV (Korrelationsfaktor = 0,963).

$$E_{ox} = 0,33 \times \Sigma\sigma^+ + 1,78 \text{ (V)}$$

(Gl. 5)

Leigh und Arnold erhielten für die Abhängigkeit der Oxidationspotentiale einiger Tetraarylethylene von $\Sigma\sigma^+$ (Lit. 75) eine

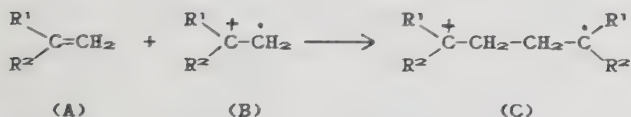
Gerade mit der Steigung von 182 mV (Korrelationsfaktor = 0.993). Für die Steigung der Geraden aus dem Hammett-Plot der Diarylolefine **7**, würde man auf Grund der halbierten $\Sigma \sigma^+$ -Werte der entsprechenden Olefine etwa den doppelten Wert erwarten, also 364 mV, was mit der von uns gefundenen Steigung für **7** von 327 mV gut übereinstimmt.

95% der in Abb. 22 eingezeichneten Oxidationspotentiale befinden sich zwischen zwei Linien, die mit einer Abweichung von $\pm 0,10$ V parallel zu der durch Gleichung 5 repräsentierten Geraden liegen. Die einzige Ausnahme bildet das Ethylen **7g**, das als Substituenten einen Donor ($R^1 = \text{MeO}$) und einen starken Akzeptor ($R^2 = \text{NO}_2$) in der para-Position trägt. Das Oxidationspotential von **7g** liegt mehr als 0,2 Volt tiefer, als man es nach Gleichung 5 erwarten würde. Die Ursache für die leichte Oxidierbarkeit von **7g** könnte in einer zusätzlichen Stabilisierung, der sogenannten Merostabilisierung, liegen. Sie tritt bei freien Radikalen oder Radikationen mit zwei Substituenten auf, von denen einer eine Elektronen-schiebende, der andere eine Elektronen-ziehende Wirkung ausübt (Lit. 76). Auf die beiden Grenzorbitale π und π^* eines capto-dativ-substituierten Olefins bezogen bedeutet dies, daß das HOMO gegenüber einem unsubstituierten Ethylen energetisch angehoben, das LUMO dagegen energetisch abgesenkt wird. Durch den verringerten Abstand der zwei Grenzorbitale wird die Reaktivität gegenüber einem Radikal erhöht, weil die Wechselwirkung sowohl des LUMOs als auch des HOMOs eines capto-dativ-substituierten Olefins mit dem SOMO des Radikals vergrößert wird (Lit. 77).

Ein Vergleich mit den von Leigh und Arnold (Lit. 75) untersuchten Tetraarylethylenen zeigt, daß auch dort das Oxidationspotential eines in para-Stellung capto-dativ-substituierten Ethylens ($R^1 = \text{Anisyl}$, $R^2 = \text{NC-C}_6\text{H}_4$) deutlich tiefer liegt, als man auf Grund des Hammett-Plots erwarten würde.

6.2. Nukleophile Addition

Während der erste Schritt der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung durch die Oxidationspotentiale der Ethylene bestimmt wird, ist der zweite Schritt durch die Nukleophilie des Olefins bestimmt. Die Addition des Ausgangsethylens (A) an ein Olefinradikalkation (B) liefert ein 1,4-Radikalkation (C), das auf Grund der Trennung von Radikal und positiver Ladung stabiler als das ursprüngliche 1,2-Radikalkation (B) sein sollte.

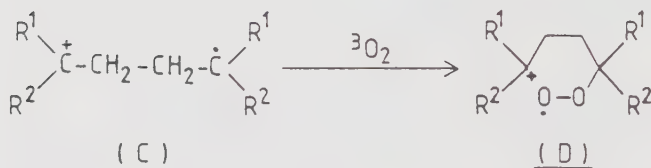


Da die Nukleophilie eines Substrats, die von der Lage der Grenzorbitale abhängt, schwer in Zahlenwerten erfaßt werden kann, empfiehlt es sich, auf verwandte Größen auszuweichen. So eignen sich für die Gasphase die Ionisationspotentiale, für die flüssige Phase die Oxidationspotentiale, die beide umso kleiner sind, je höher die HOMOs liegen, d.h. je nukleophiler die entsprechenden Ethylene sich gegenüber einem Elektrophil verhalten. Gegenüber einem bestimmten Radikalkation $(\text{R}^1\text{R}^2\text{C}-\text{CH}_2)^{\cdot+}$ erwartet man also für die Ethylene der Tabellen 2-4 mit steigendem Oxidationspotential abnehmendes nukleophiles Verhalten.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der nukleophilen Addition eines elektronenreichen Olefins an 1,2-Radikalkationen erwartet man relativ hohe Werte. Tatsächlich soll diese Addition nach *Mattes* und *Farid* diffusionskontrolliert verlaufen (Lit. 29, 35). Unsere Ergebnisse der Photooxidationsreaktionen von Olefingemischen (vgl. Kap. 7) zeigen jedoch, daß dies nur für die Addition der elektronenreichsten Olefine an die entsprechenden Radikalkationen zutreffen kann.

6.3. Oxygenierung

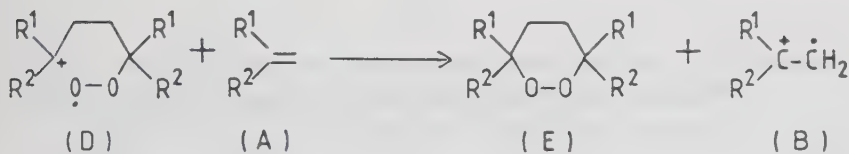
Im dritten Reaktionsschritt der Dioxanbildung findet die Addition von molekularem Sauerstoff an das im zweiten Schritt gebildete 1,4-Radikalkation (C) statt. Dabei entsteht ein 1,6-Peroxyradikalkation (D).



Während die Geschwindigkeitskonstante für die Addition des schwach elektrophilen molekularen Sauerstoffs, an das ebenfalls elektrophile 1,2-Radikalkation (B) eines Olefins, nur einen Wert von etwa $10^2 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ besitzt (Lit. 6), sollte O_2 mit dem dimeren 1,4-Radikalkation (C) mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit reagieren. Denn durch die beiden als Isolatoren wirkenden CH_2 -gruppen zwischen der Radikalstelle und der positiven Ladung in (C) wird die elektronenarme Position im Molekül so stark vom Radikal abgeschirmt, daß das Radikalkation auf den Sauerstoff vermutlich wie ein Alkylradikal wirkt. Für die diffusionskontrollierte Addition von O_2 an Alkylradikale sind in der Literatur viele Beispiele beschrieben (Lit. 78).

6.4. Sekundärer Elektronen-Transfer

Als letzten Schritt auf dem Weg zum 1,2-Dioxan benötigt man noch ein Elektron, um aus dem Peroxyradikalkation (D) ein neutrales Peroxid (E) zu erhalten. Als Elektronenlieferant kommt ein DCA^- in Frage, das aber in Gegenwart von Sauerstoff unter Ausbildung des Superoxidradikalanions O_2^- zu DCA zurückgebildet wird. Die Konzentrationen von DCA^- und O_2^- sind um viele Zehnerpotenzen kleiner, als die Olefinkonzentration von (A), sodaß (A) - wenn der Prozeß exergonisch verläuft (s.u.) - ein Elektron an das 1,6-Peroxyradikalkation (D) abgibt, und so neben einem Dioxan (E) erneut das 1,2-Olefinradikalkation (B) gebildet wird. Dieses reagiert wiederum mit (A) zu einem 1,4-Radikalkation (C), d.h. die Dioxanbildung verläuft als Kettenreaktion. Ob die Elektronenübertragung vor oder nach der Cyclisierung von (D) erfolgt, sei dahingestellt.



6.5. Bedingungen und Hinweise für einen Kettenmechanismus

Voraussetzung für den Ablauf der Reaktionskette ist eine negative Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G'$ (Gl. 6, S. 86) für den Elektronen-Transfer von (A) auf (D).

Einen Hinweis darauf, daß die Dioxanbildung tatsächlich als Kettenreaktion abläuft, liefert $\phi(\text{O}_2)$, die Quantenausbeute der Photooxygenierung, die experimentell aus der Anfangsgeschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme v_o ermittelt wird (vgl. Kap. 6.5.2.). Ist $\phi(\text{O}_2) > 1$, so liegt ein Kettenmechanismus vor.

6.5.1. Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G'$

Der Elektronen-Transfer vom Olefin (A) auf das Peroxyradikal-kation (D) entspricht dem kettenverlängernden Schritt bei der Dioxanbildung. Die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G'$ läßt sich nach Gleichung 6 berechnen:

$$\Delta G' = 23,06 [E^{\circ\bullet}(\text{Olefin}) - E^{\circ\bullet}(\text{Dioxan})] \text{ kcal/Mol} \quad (\text{Gl. 6})$$

Bei negativem $\Delta G'$ wird die Elektronenübertragung exergonisch und sollte ab Werten von etwa -5 kcal/Mol diffusionskontrolliert ablaufen (vgl. Rehm-Weller-Gleichung, Gl. 1, S. 64). Wie aus Tabelle 16 hervorgeht, ist diese energetische Voraussetzung für einen Kettenmechanismus bei der Bildung aller hier gefundenen Dioxane erfüllt.

Tab. 16: Freie Reaktionsenthalpien $\Delta G'$ für den Elektronen-Transfer vom Olefin auf das Peroxyradikal-kation des Dioxans, berechnet nach Gl. 6.

Olefin	$E^{\circ\bullet}(\text{Olefin})$ (V)	Dioxan	$E^{\circ\bullet}(\text{Dioxan})$ (V)	$\Delta G'$ (kcal/Mol)
7a	0,66	8a	-	-
7b	1,32	8b	1,66	-7,84
7c	1,38	8c	1,66	-6,46
7d	1,39	8d	1,81	-9,69
7e	1,44	8e	1,82	-8,76
7f	1,46	8f	1,72	-6,00
7g	1,53	8g	1,81	-6,64

Fortsetzung Tab. 16:

Olefin	$E_{ox}(Olefin)$ (V)	Dioxan	$E_{ox}(Dioxan)$ (V)	$\Delta G'$ (kcal/Mol)
7h	1,54	8h	1,84	-6,92
7i	1,66	8i	2,14	-11,07
7k	1,66	8k	2,16	-11,53
7l	1,75	8l	2,12	-8,53
7m	1,75	8m	2,20	-10,38
7n	1,79	8n	2,10	-7,15
7o	1,88	8o	2,38	-11,53
7p	1,89	8p	>2,40	<-11,8
7q	1,90	8q	>2,40	<-11,8
13a	1,35	45a	1,69	-7,84
13c	1,39	45c	1,76	-8,53
13d	1,48	45d	1,76	-6,46
13f	1,52	45f	1,78	-6,00
14	1,51	54	1,71	-4,61
15	1,81	56	2,10	-6,69
17	1,74	52	2,05	-7,15

6.5.2. Quantenausbeuten

Die Quantenausbeuten der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung der Olefine 7, 13 und 14-21 in MeCN unter O_2 bei $13^\circ C$ (Anfangskonzentration: 0,025 Mol/l) sind auf die Quantenausbeute der DCA-sensibilisierten Photooxidation von trans-Stilben bezogen.

Die Photooxygenierung von trans-Stilben, die in einer reinen Elektronen-Transfer-induzierten Reaktion zu vier Produkten führt, wurde von *Eriksen* und *Foote* untersucht (Lit. 25a). Die Autoren ermittelten als Quantenausbeute für die Abnahme des

trans-Stilbens $\phi(-St)$ einen Wert von 0,5 bei einer Anfangskonzentration von 0,02 Mol/l (O_2 -Verbrauch: 1 Moläquivalent O_2). Mit diesem Wert wurde die Quantenausbeute bei der von uns verwendeten Konzentration von 0,025 Mol/l zu $\phi(-St)=\phi(O_2)=0,4$ abgeschätzt (Lit. 30b). Für die Photooxygenierungen unserer Ethylene errechnet sich $\phi(O_2)$ somit, indem man die v_o -Werte aus den Photooxidationen der untersuchten Olefine mit dem v_o -Wert der Photooxygenierung von trans-Stilben ($v_o^{St}=7,5$ ml/Std.) und der Quantenausbeute dieser Reaktion ($\phi=0,4$) in Beziehung setzt. Da sich die Dioxane aus zwei Olefinmolekülen und einem Molekül O_2 aufbauen, beträgt der O_2 -Verbrauch der Olefine, die bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung fast ausschließlich Dioxane liefern, etwa 0,5 Moläquivalente O_2 . Die Quantenausbeute der Olefinabnahme $\phi(-Olefin)$ ist damit doppelt so groß wie die Quantenausbeute des Sauerstoffverbrauchs $\phi(O_2)$. Dies trifft für die Olefine 7a-k, 7m,n, 13a,c und 14 zu.

Diejenigen Olefine, die außer zum Dioxan in größeren Mengen zu Keton, Tetralon, und anderen Produkten photooxygeniert werden, sowie diejenigen Ethylene, die gar kein Dioxan bilden, verbrauchen mehr als ein halbes Moläquivalent Sauerstoff. $\phi(-Olefin)$ ergibt sich daher in diesen Fällen nicht mehr als doppelt so groß wie $\phi(O_2)$, sondern anteilmäßig entsprechend geringer. Um eine Kettenreaktion sollte es sich dann handeln, wenn $\phi(O_2) > 1$ und $\phi(-Olefin) > 2$ ist. Dies trifft für die Olefine 7a-k, 7m,n,o, 13a,e und 14 zu, deren Quantenausbeuten für die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung in MeCN teilweise wesentlich höher sind. Beim 1-Anisyl-1-chlorethylen 13a ist die Quantenausbeute ungewöhnlich groß, außerdem entsteht nicht das erwartete Dioxan, sondern es werden in bisher ungeklärter Reaktionsfolge die Produkte 53, 46c und 46e gebildet (vgl. S. 39). Bei Photooxidationen, die nur mit Unterstützung von Biphenyl als Mediator ablaufen (z.B. 17), können wegen der Oxidation des Biphenyls der O_2 -Verbrauch pro Molekül Olefin und folglich auch $\phi(O_2)$ und $\phi(-Olefin)$ nicht ermittelt werden. In Tabelle 17 (S. 90) sind die v_o -Werte, $\phi(O_2)$ und $\phi(-Olefin)$, sowie der O_2 -Verbrauch pro Molekül Olefin zusammengestellt.

6.5.3. Kettenlänge

Wie aus Kap. 6.5.2. ersichtlich ist, verläuft die DCA-sensibilisierte Dioxanbildung über einen Kettenmechanismus (vgl. Kap. 6.7.). Würde man den Prozentsatz f_s des Radikationenpaares kennen, welcher aus dem Lösungsmittelkäfig entkommt und in die "freien" Radikationen dissoziiert (Gl. 7, Lit. 84), dann könnte man die Kettenlänge der Reaktion abschätzen.

$$f_s = k_{sep} \times \tau_p \quad (\text{Gl. 7})$$

k_{sep} entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Separierung des Radikationenpaares im Lösungsmittelkäfig in "freie" Radikationen, und τ_p gibt die Lebensdauer des Radikationenpaares im Käfig an. Setzt man nach Weller für das Paar (DCA $\cdot$ /Olefin $\cdot$)_{solv.} in Acetonitril die Werte $k_{sep} = 6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (Lit. 24c) und $\tau_p \leq 10^{-11} \text{ s}$ (Lit. 24a) in Gl. 7 ein, so erhält man für f_s einen Wert von $\leq 0,06$. Das heißt, höchstens 6% der Radikationen entkommen dem Lösungsmittelkäfig und können zu Produkten weiterreagieren, bevor sie erneut vom Lösungsmittel umschlossen werden.

Mit der vereinfachenden Annahme, daß jedes "freie" Olefinradikalkation schließlich zum Dioxan reagiert und der Tatsache, daß zur Bildung eines Dioxanmoleküls zwei Olefinmoleküle benötigt werden, läßt sich die Quantenausbeute $\phi(-\text{Olefin})$ ausdrücken als

$$\phi(-\text{Olefin}) \leq 2 f_s \times \alpha \times n; \quad (\text{Gl. 8})$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{k_a[\text{Olefin}]}{1/\tau + k_o[\text{O}_2] + k_a[\text{Olefin}]} \quad (\text{vgl. S. 92}).$$

Die Kettenlänge n ergibt sich aus Gl. 8 zu

$$n \geq \phi(-\text{Olefin}) / 2 f_s \times \alpha \geq \phi(-\text{Olefin}) / 0,09$$

da $\alpha \approx 0,77$ ($k_a \approx 1,5 \times 10^{10} \text{ l/Mol}\cdot\text{s}$; $[\text{Olefin}]_0 = 0,025 \text{ Mol/l}$ und Daten von S. 92). Setzt man zum Abschätzen der Kettenlängen $n \geq 10 \times \phi(-\text{Olefin})$ ein, so erhält man Kettenlängen zwischen 5 und 100 (vgl. Tab. 17, S. 90).

Tab. 17: Quantenausbeuten der DCA-sensibilisierten Photooxygierung der Olefine 7, 13 und 14-21 bei einer Anfangskonzentration von 0,025 Mol/l in MeCN (13°C).

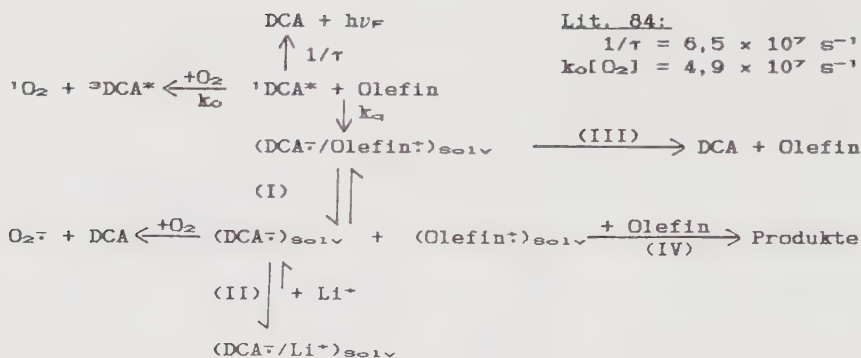
Olefin	O ₂ -Verbrauch je Molekül Olefin	v _o (ml/Std.)	v _o /v _o st	φ(O ₂)	φ(-Olefin)
7a	0,5	19,9	2,7	1,1	2,1
7b	0,5	48,2	6,4	2,6	5,1
7c	0,5	66,4	8,9	3,5	7,1
7d	0,5	91,3	12,2	4,9	9,7
7e	0,5	38,5	5,1	2,1	4,1
7f	0,5	23,1	3,1	1,2	2,5
7g	0,5	42,6	5,7	2,3	4,5
7h	0,5	86,7	11,6	4,6	9,2
7i	0,5	74,9	10,0	4,0	8,0
7k	0,5	67,5	9,0	3,6	7,2
7l	1	11,4	1,5	0,6	0,6
7m	0,5	40,6	5,4	2,1	4,3
7n	0,5	56,1	7,5	3,0	6,0
7o	0,8	21,2	2,8	1,1	1,4
7p	1	15,9	2,1	0,9	0,9
7q	1	9,1	1,2	0,5	0,5
7r	-	-	-	-	-
7s	-	-	-	-	-
13a	0,5	24,4	3,3	1,3	2,6
13b	1	2,5	0,3	0,1	0,1
13c	0,5	4,4	0,6	0,2	0,5
13d	0,7	3,0	0,4	0,2	0,2
13e	1	115,5	15,3	6,1	6,1
13f	1	20,9	2,8	1,1	1,1
13g	1	6,5	0,9	0,3	0,3

Fortsetzung Tab. 17:

Ole- fin	O ₂ -Verbrauch je Molekül Olefin	v ₀ (ml/Std.)	v ₀ /v ₀ st	ϕ (O ₂)	ϕ (-Olefin)
14	0,5	40,2	5,4	2,1	4,3
15	1,5	19,3	2,6	1,0	0,7
16	1	7,3	1,0	0,4	0,4
17	-	0,3	0,04	-	-
18	0,8	5,3	0,7	0,3	0,4
19	1	1,5	0,2	0,1	0,1
20	>2	2,0	0,3	0,1	<0,05
21	2	6,2	0,8	0,3	0,15

6.6 Der spezielle Salzeffekt

Die Anfangsgeschwindigkeiten der Sauerstoffaufnahme und die Quantenausbeuten der Olefinabnahme bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von elektronenreichen Olefinen lassen sich durch die Zugabe von Lithiumperchlorat teilweise drastisch vergrößern. Die Ursache hierfür ist der "spezielle Salzeffekt" (Lit. 7), welcher vermutlich durch einen Ionenaustauschprozeß eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Salzkonzentrationen (Lit. 79) bewirkt. Dies beruht auf der Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen den solvatisierten Radikationen und dem Kontaktionenpaar aus DCA⁻ und dem Kation des Salzes.



Da das Gleichgewicht (I) häufig ganz auf der Seite des solvatisierten Radikationenpaares $(\text{DCA}^\cdot / \text{Olefin}^\cdot)_{\text{sol}}$ liegt (Lit. 84), befinden sich nur wenig "freie" solvatisierte Radikationen in der Lösung. Die Verschiebung des mit Gleichgewicht (I) gekoppelten Gleichgewichts (II) zum Kontaktionenpaar $(\text{DCA}^\cdot / \text{Li}^+)_{\text{sol}}$ bewirkt eine längere Lebensdauer und eine größere Ausbeute der Radikationen, da durch die verstärkte Separierung der Radikationen der Elektronen-Rücktransfer (III) verringert wird. Die "freien" solvatisierten Olefinradikalkationen können sich an ein neutrales Olefin addieren (IV) und zu den entsprechenden Produkten abreagieren.

In Tabelle 18 sind die Anfangsgeschwindigkeiten der Sauerstoffaufnahme v_0 und die daraus berechneten Quantenausbeuten der Olefinabnahme $\phi(-\text{Olefin})$ für die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der Olefine 7a-q und 13a,c,d (0,025 Mol/l), unter Zusatz einer äquimolaren Menge an LiClO_4 , aufgeführt.

$\phi(-\text{Olefin})$ ist auf die Photooxidation von trans-Stilben bezogen (Lit. 25a) und wurde wie in Kap. 6.5.2. beschrieben berechnet. Die Sauerstoffaufnahme pro Molekül Olefin beträgt bei der Photooxidation von 7l,p,q je ein Moläquivalent O_2 , bei der Photooxygenierung von 7-q und 13d werden 0,8 bzw. 0,7 Moläquivalente O_2 verbraucht. Alle anderen Ethylene aus Tabelle 18 benötigen ein halbes Moläquivalent Sauerstoff. Die Produktverteilung ändert sich durch die Zugabe von LiClO_4 nicht.

Tab. 18: Anfangsgeschwindigkeiten der Sauerstoffaufnahme und Quantenausbeuten der DCA-sensibilisierten Photooxygierung einiger Olefine (0,025 Mol/l) unter Zusatz einer äquimolaren Menge LiClO₄ in MeCN bei 13°C.

Olefin	v ₀ (ml/Std)	ϕ(-Olefin)	f _q ^(A)
7a	49,5	5,3	2,5
7b	510,6	54,5	10,7
7c	340,3	36,3	5,1
7d	422,5	45,1	4,6
7e	180,9	19,3	4,7
7f	35,1	3,7	1,5
7g	181,5	19,4	4,3
7h	510,5	54,5	5,9
7i	108,4	11,6	1,5
7k	101,3	10,8	1,5
7l	12,9	0,7	1,2
7m	57,0	6,1	1,4
7n	77,8	8,3	1,4
7o	22,5	1,5	1,1
7p	17,0	0,9	1,0
7q	10,2	0,5	1,0
13a	45,4	4,8	1,9
13c	4,7	0,5	1,0
13d	3,3	0,3	1,5

(A) Faktor, um den ϕ(-Olefin) in Gegenwart von LiClO₄ gegenüber der Photooxidation ohne LiClO₄ (vgl. Tab. 17) erhöht ist.

Der Faktor f_q, um den sich die Quantenausbeute der Olefinabnahme durch die Zugabe von LiClO₄ erhöht, variiert je nach Olefin zwischen 1 und 10. Da ϕ(-Olefin) angibt, wieviele

Ethylenmoleküle pro eingestrahltm Lichtquant zu Produkten ab-
reagieren, gibt f_a letztlich Auskunft darüber, inwieweit es den
Radikationen gelingt, aus dem Lösungsmittelkäfig zu entkommen,
bevor ein Elektronen-Rücktransfer zu den Ausgangsmolekülen
führt.

Um die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der LiClO_4 -
Konzentration zu ermitteln, wurden jeweils 0,025-molare Lösun-
gen der Olefine 7b, 7d und 7i mit unterschiedlichen Mengen an
 LiClO_4 , in Gegenwart von DCA und Sauerstoff, photooxidiert. Die
Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tab. 19: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der Olefine
7b,d,i; Bestimmung von v_o und ϕ (-Olefin) bei unter-
schiedlichen LiClO_4 -Konzentrationen

Olefin	$[\text{LiClO}_4]$ (Mol/l)	v_o (ml/Std)	ϕ (-Olefin)	$f_a^{(A)}$
<u>7b</u>	0	48,2	5,1	1,0
	0,006	266,3	28,4	5,5
	0,012	389,0	41,5	8,1
	0,025	510,6	54,5	10,7
<u>7d</u>	0	91,3	9,7	1,0
	0,006	367,6	39,2	4,0
	0,012	393,6	42,0	4,3
	0,025	422,5	45,1	4,6
<u>7i</u>	0	74,9	8,0	1,0
	0,006	97,3	10,4	1,3
	0,012	104,3	11,1	1,4
	0,025	108,4	11,6	1,5

(A) Faktor, um den ϕ (-Olefin) in Gegenwart von LiClO_4 gegenüber
der Photooxygenierung ohne LiClO_4 erhöht ist.

Wie aus Tab. 19 hervorgeht, genügt bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 7b bereits eine relativ geringe Menge LiClO_4 , um die Quantenausbeute auf das fünffache gegenüber der Photooxidation ohne Salz zu erhöhen. Für eine erneute Verdoppelung ist die vierfache Menge an LiClO_4 notwendig. Offensichtlich tritt ein "Sättigungseffekt" auf, den man mit den Olefinen 7d und 7i bereits bei kleinen LiClO_4 -Konzentrationen beobachtet. Dieser "Sättigungseffekt" tritt offenbar beim 1,1-Bis-(p-anisyl)-ethylen 7b erst bei höherer Konzentration von LiClO_4 auf, und entsprechend größer ist der Faktor, um welchen $\phi(-\text{Olefin})$ erhöht wird. Nach Tab. 18, S. 93, nimmt dieser Faktor mit zunehmendem Oxidationspotential der Ethylene 7 ab.

Mit der Annahme, daß bei der jeweiligen "Sättigungskonzentration" an LiClO_4 die maximale Anzahl der "freien" Radikalkationen $(\text{7b}^\cdot)^{\text{soln}}$, $(\text{7d}^\cdot)^{\text{soln}}$ und $(\text{7i}^\cdot)^{\text{soln}}$ vorliegt (alle $(\text{DCA}^\cdot)^{\text{soln}}$ durch Li^+ abgefangen; Rückreaktion (I) = 0; vgl. S. 92), lassen sich unter Annahme gleichbleibender Kettenlängen $f_{s,\text{max}}$ -Werte abschätzen:

$$f_{s,\text{max}}(\text{7b}) \geq 0,6$$

$$f_{s,\text{max}}(\text{7d}) \geq 0,3$$

$$f_{s,\text{max}}(\text{7i}) \geq 0,09$$

6.7. Diskussion des Reaktionsmechanismus der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von Olefinen

Die folgenden Ausführungen gelten nicht für die Olefine 13b,e,g und 19-21. In diesen Fällen werden weder Dioxane noch andere, für die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung in Acetonitril typische Produkte, außer den entsprechenden Ketonen, isoliert. Die Photooxygenierung obiger Ethylene unter Singulett-Sauerstoff-Bedingungen (z.B.: TPP/ CCl_4 oder DCA/ CCl_4) erbrachte in langsamen Reaktionen bei unvollständiger Umsetzung komplizierte Produktgemische, die unterschiedliche Mengen an Keton aber kei-

ne Dioxane enthielten. Aus diesem Grund ist bei der DCA-sensibilisierten Photooxidation dieser Verbindungen in Acetonitril eine maßgebliche Beteiligung von $^1\text{O}_2$ wahrscheinlich.

Die elektronenreichen Vertreter der übrigen untersuchten Ethylene sind äußerst schlechte Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren (vgl. Lit. 80). Sie zeigen eine sehr geringe Reaktivität bei Photooxidationen in Gegenwart von Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren, wie TPP (in CCl_4) oder RB (in MeCN). Eine Beteiligung von $^1\text{O}_2$ an der Bildung der entsprechenden Dioxane, Ketone und anderen Produkte, kommt daher hier nicht in Betracht.

Dagegen ist bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung der elektronenarmen Ethylene bezüglich der Ketonbildung eine geringe Mitwirkung des Singulett-Sauerstoffs in Erwägung zu ziehen, da diese Verbindungen oft eine sehr lange Belichtungsdauer benötigen.

Bereits Gollnick und Schnatterer haben gezeigt (Lit. 30, 31), daß die 1,2-Dioxanbildung aus dem elektronenreichen Olefin 7b in einem Elektronen-Transfer-Mechanismus als Kettenreaktion erfolgt. Meine Untersuchungen zeigen nun, daß dies für die Dioxanbildung ganz allgemein gilt, da stets die Grundvoraussetzungen dafür (negative Freie Reaktionsenthalpien ΔG und $\Delta G'$ für die Elektronenübertragung vom Olefin auf $^1\text{DCA}^*$, sowie vom Olefin auf das Peroxyradikalkation) erfüllt sind, ferner die experimentellen Fluoreszenzlöschkonstanten mit den aus ΔG berechneten Werten außerordentlich gut übereinstimmen und schließlich die Quantenausbeuten $\phi(-\text{Olefin})$ wesentlich größer sind als die "limitierende" Quantenausbeute ($\phi(-\text{Olefin})_{\text{lim}}=2$). Unter "limitierender" Quantenausbeute ist jene zu verstehen, die bei einer Nicht-Kettenreaktion die maximal mögliche darstellt; also jene, die auftreten würde, wenn jedes durch DCA absorbierte Lichtquant zu einem Molekül 1,2-Dioxan führte.

In Abb. 23 ist der Reaktionsverlauf der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung schematisch dargestellt.

Durch einen Elektronen-Transfer vom Olefin (A) auf ein elektronisch angeregtes Sensibilisatormolekül $^1\text{DCA}^*$, entsteht ein primäres Radikalienpaar (K), welches reversibel in solvatisierte Radikalien dissoziiert. Mit diesem konkurriert der Elektronen-Rücktransfer zu (A) und DCA.

DCA^- reagiert mit $^3\text{O}_2$ zu DCA und O_2^- in einem sekundären Elektronen-Transfer-Schritt, während $^1\text{DCA}^*$ mit $^3\text{O}_2$ zu DCA und $^1\text{O}_2$ unter Energie-Transfer reagiert. Wie das Keton $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{O}$ entsteht, ist nicht bekannt. Es könnte durch Dissoziation eines intermediären Dioxetans entstehen, das wiederum entweder durch Reaktion von A^- mit O_2^- oder von A mit $^1\text{O}_2$ gebildet werden kann. Der neben dem isolierten Keton (G) erwartete Formaldehyd wurde mit Chromotropsäure (1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) nachgewiesen (Lit. 81).

Während Foote (Lit. 25a) für die Benzophenonbildung aus 1,1-Diphenylethylen 7-q eine Reaktion des Olefinradikalkations mit O_2^- diskutiert (vgl. auch Lit. 30), vermuten Mattes und Farid (Lit. 29), daß das Benzophenon aus einer (nicht näher beschriebenen) Reaktion des dimeren Radikalkations (C) mit $^3\text{O}_2$ hervorgeht. Zur Begründung führen die Autoren die niedrige Konzentration von O_2^- im Vergleich zur Konzentration von molekularem Sauerstoff in der Reaktionslösung an, sowie die geringe Tendenz von (B), mit $^3\text{O}_2$ zu reagieren; dagegen soll die elektrophile Addition von (B) an ein Olefin (A) diffusionskontrolliert verlaufen. Gegen die Beteiligung von O_2^- an der Ketonbildung sprechen auch die mit 2,6,9,10-Tetracyananthracen (TCA) als Sensibilisator erhaltenen Ergebnisse: auch hier werden Ketone neben den 1,2-Dioxanen gebildet, obwohl ein sekundärer Elektronen-Transfer von TCA^- auf $^3\text{O}_2$ endergonisch ($\Delta G = +7,6$ kcal/Mol) ist, und so die Bildung von O_2^- nicht möglich ist. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Gollnick und Held (in Lit. 85), die mit verschiedenen Hydroxyanthrachinonen als Sensibilisatoren und 7b als Olefin vom Sensibilisator abhängige Dioxan/Keton-Verhältnisse finden.

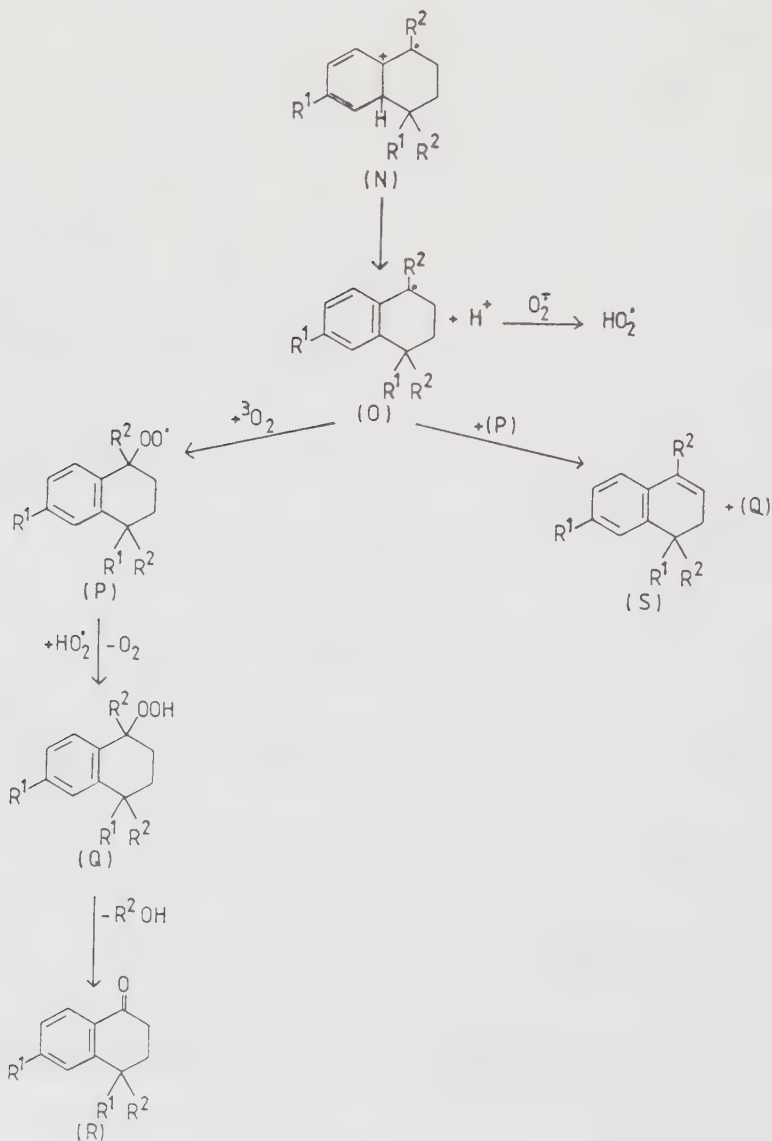
Meine Ergebnisse weisen auf keinen einheitlichen Mechanismus für die Bildung der Ketone (G) hin. Vielmehr scheinen die Ketone, die ja nur bei elektronenarmen Olefinen in nennenswerten Mengen auftreten, in erster Linie durch eine Reaktion des Superoxidradikalanions mit dem Radikalkation (B) zu entstehen. Jedoch dürfte auch die Singulett-Sauerstoff-Reaktion an der Dioxetanbildung beteiligt sein. Für diese Annahme spricht, daß bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung der Olefine durch Zugabe einer äquimolaren Menge an 1,4-Benzochinon die Ketonbildung stark zurückgedrängt, aber nicht völlig unterdrückt wird. Da 1,4-Benzochinon ($E_{ox/red} = -0,51$ V, Lit. 82) sowohl $DCA^{\cdot-}$ als auch $O_2^{\cdot-}$ oxidieren kann, wie die Freien Reaktionsenthalpien ΔG zeigen, sollte in Gegenwart von Benzo- chinon kein Superoxidradikalanion mehr in der Reaktionslösung vorliegen (Lit. 83). Die geringe Ketonbildung wird deshalb auf eine 1O_2 -Reaktion zurückgeführt.

Es sei hinzugefügt, daß die in dieser Arbeit isolierten Ketone keine Sekundärprodukte der Dioxane sind, da sie weder thermisch noch photochemisch unter den Belichtungsbedingungen ($\lambda > 405$ nm, $13^\circ C$) aus diesen erzeugt werden können.

Die Hauptreaktion bei allen elektronenreichen Olefinen ist die Bildung der 1,2-Dioxane. Die Addition von molekularem Sauerstoff an das 1,4-Radikalkation (C) führt zum 1,6-Peroxyradikalkation (D), das mit einem Molekül (A) unter Elektronen-Transfer zum cis- bzw. trans-Dioxan (E) reagiert. Dabei erzeugt es ein neues 1,2-Radikalkation (B), welches erneut mit einem Olefin zu (C) weiterreagieren kann. Die limitierende Quantenausbeute für die Olefinabnahme $\phi(-Olefin)$ sollte bei diesem Kettenmechanismus größer als zwei sein. Der Kettenabbruch sollte durch Reaktion der Radikationen (C) und $O_2^{\cdot-}$, sowie durch Elektronenübertragung von $DCA^{\cdot-}$ oder $O_2^{\cdot-}$ auf (D) erfolgen.

Tatsächlich findet man bei der Photooxygenierung derjenigen Olefine, die als Hauptprodukt Dioxane ergeben, Quantenausbeuten zwischen 2,1 und 9,7.

Abb. 24: Reaktionsschema zur Bildung von Tetralon und 3,4-Dihydronaphthalin



Neben der Dioxanbildung kann (C) unter 1,4-Cyclisierung zum Cyclobutan (I) oder unter 1,6-Cyclisierung zum Tetralon (R) und 3,4-Dihydronaphthalin (S) abreagieren.

Die Cyclobutanbildung wurde nur mit den Olefinen 7-o, p, q und 13d beobachtet. Nach kinetischen Untersuchungen zur Tetraphenylcyclobutanbildung von *Mattes* und *Farid* kommen für die Entstehung der Cyclobutane zwei Wege in Frage:

Entweder die Reaktion von (A) mit dem Radikationenpaar (K) zum Radikationenpaar (L), welches nach Elektronen-Rücktransfer das Biradikal (M) bildet und sich anschließend zu (I) stabilisiert oder der Ringschluß von (C) zum Cyclobutanradikalkation (H), das nach Elektronen-Transfer (von O_2^- bzw. DCA^-) das stabile (I) liefert. Letzterer Weg scheint der bevorzugte zu sein (Lit. 29, 35).

Mit der 1,4-Cyclisierung von (C) zu (I) konkurriert die 1,6-Cyclisierung zum Tetralon (R) bzw. zum 3,4-Dihydronaphthalin (S), wobei als gemeinsame Zwischenstufe das Radikalkation (N) durchlaufen wird. Für die Weiterreaktion von (N) zu (R) und (S) werden die in Abb. 24 aufgeführten Reaktionsfolgen vorgeschlagen.

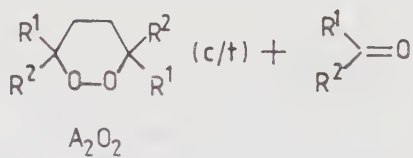
(N) wird durch Protoneliminierung zum Tetralinradikal (O) aromatisiert, das mit molekularem Sauerstoff über (P) zum Hydroperoxid (Q) reagiert. Durch Hock-Spaltung entsteht das Tetralon (R) und ein Phenol bzw. ein Alkohol. Das Dihydronaphthalin (S) wird aus (O) mittels H-Abstraktion durch (P), unter Ausbildung von (Q) gebildet.

Tetralone entstanden nur bei der Photooxygenierung der Olefine 7-a, 7l und 13d; 3,4-Dihydronaphthaline bei der Photooxidation von 13c und 18.

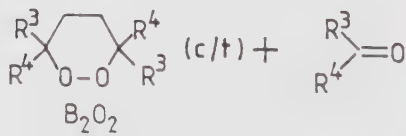
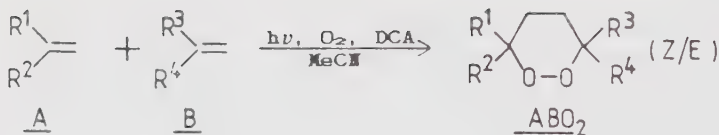
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung elektronenreicher Olefine $R^1R^2C=CH_2$ fast konkurrenzlos die 1,2-Dioxanbildung erfolgt, während die Photooxidation der elektronenärmeren Olefine bevorzugt zu Ketonen $R^1R^2C=O$ und in einigen Fällen auch zu Tetralonen und Dihydronaphthalinen führt.

7. Konkurrenzreaktionen: Bildung "gemischter" Dioxane

Um den Mechanismus der DCA-photosensibilisierten Dioxanbildung zu überprüfen, wurden Konkurrenzreaktionen von 1:1-Gemischen der Ethylene A und B untersucht, die neben den (bereits bekannten) 1,2-Dioxanen A_2O_2 und B_2O_2 ein "gemischtes" Dioxan ABO_2 liefern sollten.

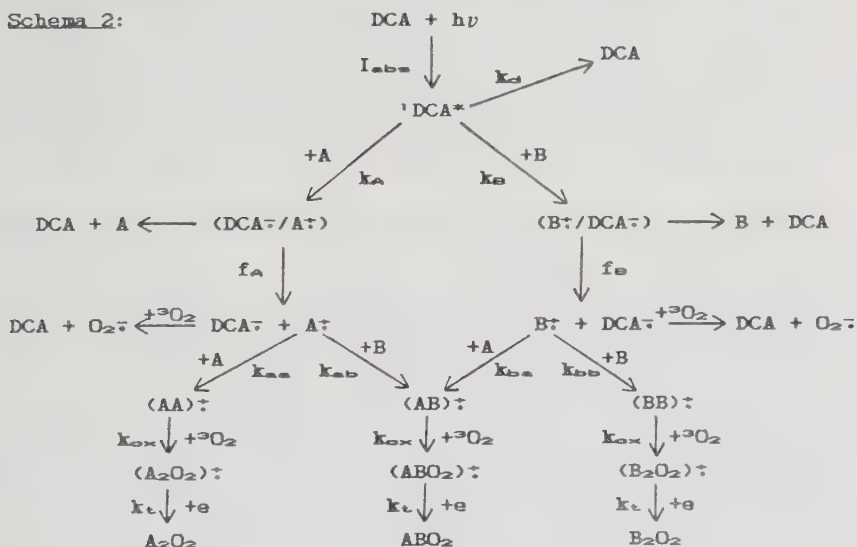


+

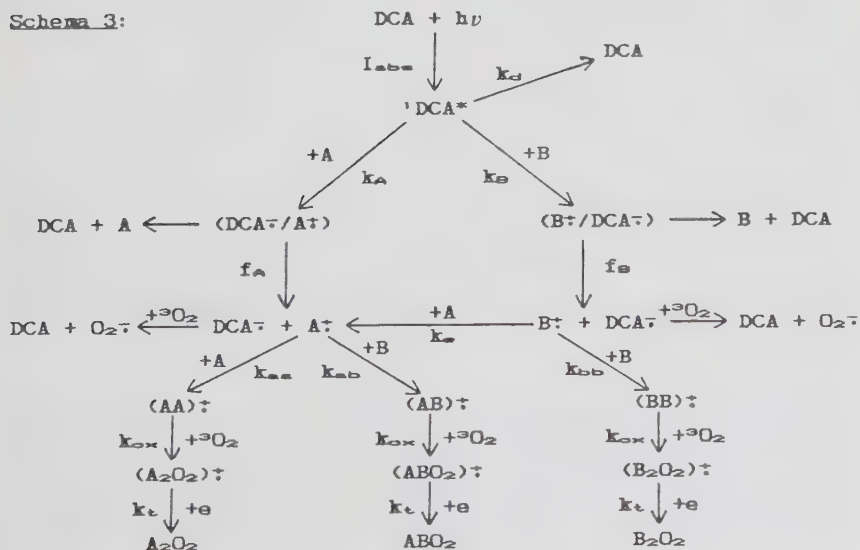


Die Schemata 2 und 3 zeigen die vereinfachten Reaktionsfolgen:

Schema 2:



Schema 3:



Hierbei umfaßt der Prozeß $'DCA^* \rightarrow DCA$ (k_d) alle Reaktionen, die $'DCA^*$ desaktivieren (außer jene mit A und B), wie Fluoreszenz, Reaktion mit O_2 (zu $'O_2$), strahlungslose Übergänge in $^3DCA^*$ und DCA sowie andere desaktivierende Prozesse. Die aufgeführten Reaktionen werden alle als irreversibel behandelt; f_a und f_b geben jeweils den Bruchteil an, mit dem die primär gebildeten Radikationenpaare in die "freien" Radikationen dissoziieren.

Die Schemata 2 und 3 zeigen Unterschiede bezüglich der Bildung der "gemischten" Dioxane ABO_2 .

In Schema 2 wird angenommen, daß sowohl $A^\cdot$ als auch $B^\cdot$ mit B bzw. A zu $(AB)^\cdot$ reagieren, wogegen in Schema 3 angenommen wird, daß $(AB)^\cdot$ nur durch die Reaktion von $A^\cdot$ mit B entsteht, während die Wechselwirkung zwischen $B^\cdot$ und A ausschließlich in einem Elektronenübergang von A auf $B^\cdot$ besteht (also vom Olefin mit dem geringeren Oxidationspotential $E_{A^{ox}}$ auf das Radikalkation des Olefins mit dem höheren Oxidationspotential $E_{B^{ox}}$). Für die Bildung der Dioxane A_2O_2 , ABO_2 und B_2O_2 sollen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{ox} und k_t jeweils gleich sein. Tatsächlich sollte für die 1,4-Radikalkationen die Reaktion mit 3O_2 praktisch diffusionskontrolliert erfolgen (vgl. Kap. 6.3.). Wie aus Tab. 21, S. 108 hervorgeht, sind die Reaktionen der Peroxyradikalkationen $(A_2O_2)^\cdot$, $(ABO_2)^\cdot$ und $(B_2O_2)^\cdot$ zu den neutralen Dioxanen stark exotherm ($\Delta G' \approx -6$ kcal/Mol), so daß auch diese Reaktion stets diffusionskontrolliert ablaufen sollte. Dagegen können die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{aa} , k_{ab} , k_{ba} und k_{bb} wesentlich kleiner als diffusionskontrolliert sein, so daß die Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen $(AA)^\cdot$, $(AB)^\cdot$ und $(BB)^\cdot$ gebildet werden, und die Geschwindigkeit der Dioxanbildung identisch sind.

Schema 2 sollte dann gelten, wenn A und B strukturell und in ihren Oxidationspotentialen sehr ähnlich sind. Schema 3 sollte für strukturell unterschiedliche 1,1-disubstituierte Ethylene und für Ethylene gelten, die in ihren Oxidationspotentialen

stärker voneinander abweichen. Dabei soll A das niedrigere Oxidationspotential besitzen. Für solche A/B-Paare, für die $\Delta E^{\circ} \leq -0,5$ V ist, sollte der Elektronen-Transfer von A auf B: diffusionskontrolliert verlaufen ($k_e \approx k_{diff}$). Das heißt, A wirkt auf die Bildung von B_2O_2 wie ein "Löcher", B hingegen auf die Bildung von A_2O_2 (und B_2O_2) wie ein "Mediator" oder "Co-Sensibilisator" (vgl.: Lit. 84)

Nach diesen Überlegungen erfolgte die Auswahl der folgenden A/B-Paare:

Gruppe 1: $A=B$; hierzu wurde das Paar 1,1-Ditolylethylen (7i)/1,1-Ditolylethylen- d_6 (7k) ausgewählt, wobei angenommen wurde, daß die CD_3 -Gruppen in 7k praktisch denselben Elektronendonator-Effekt wie die CH_3 -Gruppen in 7i ausüben.

Gruppe 2: $A \neq B$; A und B haben ähnliche Oxidationspotentiale ($\Delta E^{\circ} > -0,4$ V); sowohl A als auch B nehmen 0,5 Mol O_2 unter 90% Dioxanbildung auf: 13a/7b; 13a/7c; 13a/7d; 7b/7d; 7b/7i.

Gruppe 3: $A \neq B$; trotz ähnlicher Oxidationspotentiale unterscheiden sich A und B dadurch voneinander, daß eines der Ethylene einen Elektronenakzeptor als Substituenten trägt: 7e/7f; 13a/7g.

Gruppe 4: $A \neq B$; $\Delta E^{\circ} \leq -0,4$ V; B nimmt mehr als 0,5 Mol O_2 auf und liefert (im Fall von 7-p) neben dem Dioxan noch andere Oxidationsprodukte oder (im Fall von 7q) nur noch andere Oxidationsprodukte: 7b/7-p; 7f/7-p; 7b/7q; 7h/7q.

Gruppe 5: $A \neq B$; A ist ein 1,1-Diarylethylen, B ein 1-Aryl-1-alkylethylen: 7d/13c.

7.1. Kinetische und präparative Untersuchungen

Um für die Photooxidationen der Olefingemische identische Versuchsbedingungen zu erhalten, wurde eine Stammlösung aus 5,0 mmol Olefin A und 5,0 mmol Olefin B in 200 ml MeCN/DCA (2×10^{-4} Mol/l) hergestellt und im Dunkeln aufbewahrt. Zu kinetischen Untersuchungen wurden jeweils 20 ml-Proben solange unter Sauerstoff belichtet, bis kein Sauerstoffverbrauch mehr stattfand, also 100%ige Umsetzung der Edukte erfolgt war. Eine anschließende ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktgemisches bestätigte den völligen Umsatz der Olefine.

Zur präparativen Darstellung und zur Ermittlung der Verhältnisse von A_2O_2 : ABO_2 : B_2O_2 wurden 5 mmol A und 5 mmol B in 200 ml MeCN/DCA (2×10^{-4} Mol/l) in einer Tauchlampenapparatur (siehe Kap. 9.2.2.) solange belichtet, bis zumindest eine Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt war. Die Auftrennung der drei Dioxane geschah mit Hilfe von Säulenchromatographie und wiederholter fraktionierter Kristallisation. Dabei wurden die in Tab. 20 aufgeführten "gemischten" Dioxane 71-82 erhalten.

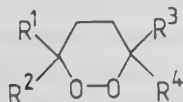
Die Mengen der drei Dioxane A_2O_2 , ABO_2 und B_2O_2 (vgl. Tab. 23, S. 118) wurden bestimmt, indem man das Produktgemisch über eine Kieselgelsäule chromatographierte, die erhaltenen Fraktionen ^1H -NMR-spektroskopisch untersuchte, Fraktionen gleichen Inhalts vereinigte, reine Dioxanfraktionen abtrennte und das unvollständig getrennte Dioxangemisch erneut chromatographierte. Die Dioxan-haltigen Fraktionen (A_2O_2 , ABO_2 , und B_2O_2) wurden jeweils mit Methanol aufgeköcht, wobei beim Abkühlen auf Grund des unterschiedlichen Kristallisationsverhaltens A_2O_2 und B_2O_2 in der Regel eher ausfielen und somit von eventuell noch vorhandenem ABO_2 abgetrennt werden konnten (Ausbeutebestimmung). Das in den Mutterlaugen angereicherte ABO_2 wurde ebenfalls mit Methanol zur Kristallisation gebracht. Zur vollständigen Trennung der drei Dioxane waren meist mehrere Kristallisations-

versuche aus Methanol oder Essigester/Ethanol nötig (vgl. Kap. 9.5.1.).

Tab. 20: "Gemischte" Dioxane ABO_2 (A)

ABO_2	R^1	R^2	R^3	R^4	Smp. ($^{\circ}\text{C}$)
71	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	c- C_6H_5	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	114-115
72	"	"	"	4- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	93-98
73	"	"	"	C_6H_5	113-119
74	"	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	"	C_6H_5	161-162
75	"	"	4- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	181-182
76	"	4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	2- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	2- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	152-153
77	"	c- C_6H_5	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	103-113
78	"	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	C_6H_5	144-146
79	2- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	2- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	"	"	162-163
80	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	168-169
81	4- $\text{PhO}-\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{PhO}-\text{C}_6\text{H}_4$	"	"	134-135
82	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	4- $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$	H_3C	129-130

(A) Die Dioxane 71-82 besitzen die allgemeine Formel:



bei $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ und zusätzlich $\text{R}^3 \neq \text{R}^4$, können Z/E-Isomeren-gemische entstehen.

In Tab. 21 sind für die Olefine der A/B-Paare aus den Gruppen 1-5 (vgl. S. 105) die wichtigsten Größen bezüglich der Dioxanbildung nochmals zusammengefaßt.

Tab. 21: Oxidationspotentiale, Fluoreszenzlöschkonstanten, Freie Reaktionsenthalpien und Quantenausbeuten für die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der Olefine 13a,c und 7b-k,q.

Nr	$E_{ox}^{olefin}(A)$ (V)	$k_d \times 10^{-10}(B)$ (Mol/l s)	$\Delta G(C)$ (kcal/Mol)	$\phi(-Olefin)(D)$
13a	1,35	1,84	-16,14	2,6
13c	1,39	1,63	-15,22	0,5
7b	1,32	1,84	-16,83	5,1
7c	1,38	1,64	-15,45	7,1
7d	1,39	1,73	-15,22	9,7
7e	1,44	1,54	-14,07	4,1
7f	1,46	1,69	-13,61	2,5
7g	1,53	-	-11,69	4,5
7h	1,54	1,40	-11,76	9,2
7i	1,66	1,35	- 8,99	8,0
7k	1,66	1,39	- 8,99	7,2
7-q	1,88	0,87	- 3,92	1,4
7q	1,90	0,73	- 3,46	0,5

- (A) Irreversible Oxidationspotentiale in MeCN gegen SCE.
 (B) DCA-Fluoreszenz-Löschkonstante, bestimmt in MeCN bei 25°C.
 (C) Freie Reaktionsenthalpie für einen Elektronen-Transfer vom Olefin auf 'DCA*'; berechnet nach Gleichung 1, S. 64.
 (D) Quantenausbeute für das Verschwinden des Olefins bei einer Anfangskonzentration von 0,025 Mol/l.

Fortsetzung Tab. 21:

Nr	$E^{\text{ox}}_{\text{Dioxan}} \text{ (A)}$ (V)	$\Delta G^{\text{f}} \text{ (E)}$ (kcal/Mol)	Ausbeute an (F) Dioxan (%)
45a	1,69	-7,84	97
45c	1,76	-8,53	85
8b	1,66	-7,84	97
8c	1,66	-6,46	95
8d	1,81	-9,69	100
8e	1,82	-8,76	90
8f	1,72	-6,00	90
8g	1,81	-6,64	90
8h	1,84	-6,92	97
8i	2,14	-11,07	90
8k	2,16	-11,53	90
8-o	2,38	-11,53	30
8q	>2,40	<-11,80	20

(A) Irreversible Oxidationspotentiale in MeCN gegen SCE.

(E) Freie Reaktionsenthalpie für einen Elektronen-Transfer vom Olefin auf ein 1,6-Peroxyradikalkation.

(F) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.

7.1.1. Photooxygenierung des 1:1-Gemisches 7i/7k (Gruppe 1)

Im Falle des Olefingemisches aus 1,1-Bis-(4-methylphenyl)-ethylen 7i und seinem hexadeuteriertem Analogon 7k ließen sich die Mengenverhältnisse der Dioxane A_2O_2 , B_2O_2 und ABO_2 nach 25%, 50%, 75% sowie 100% Umsetzung massenspektroskopisch bestimmen. Dazu wurden die Belichtungslösungen einrotiert und mit möglichst wenig Methylenchlorid wieder vollständig gelöst. Bei konstantem Ionenstrom wurden rasch hintereinander zehn

Spektren aufgenommen, aus denen die Mengenverhältnisse der Dioxane durch Ausmessen der Peakhöhen von typischen Signalen wie M^+ , M^+-O_2 und deren ^{13}C -Satelliten bestimmt wurden (Mittelwertbildung).

Tab. 22: Mengenverhältnisse der Dioxane 8i, 7Q und 8k bei Einsatz eines 1:1-Gemisches von 7i und 7k; $T=13^\circ C$.

Umsatz	<u>8i</u>	:	<u>7Q</u>	:	<u>8k</u>
25%	1,09	:	1,98	:	1,00
50%	1,04	:	1,98	:	1,00
75%	1,04	:	1,95	:	1,00
100%	1,00	:	1,99	:	1,01

Wie aus Tabelle 22 hervorgeht, liegen zu jedem Zeitpunkt der Photooxygenierung die Dioxane 8i ($M^+ = 448$), 7Q ($M^+ = 454$) und 8k ($M^+ = 460$) innerhalb der Fehlergrenzen im Verhältnis 1:2:1 in der Reaktionslösung vor. Unsere Annahme, $k_{aa} = k_{ab} = k_{ba} = k_{bb}$, gilt hier offenbar streng. Nach Tab. 2, S. 15, ist $E_{Zi}^{ox} = E_{Zk}^{ox}$, also $F_a = F_b$ bzw. $F_a' = F_b'$ (vgl. Anhang, Kap. 10).

7.1.2. Photooxygenierung der 1:1-Gemische 13a/7b, 13a/7c, 13a/7d, 7b/7d und 7b/7i (Gruppe 2)

Die Differenz der Oxidationspotentiale der Olefine dieser Gruppe liegt zwischen $-0,03$ V und $-0,34$ V. Die Fluoreszenzlöschung von $^{13}DCA^*$ sollte in allen Fällen angenähert diffusionskontrolliert verlaufen, das heißt die Freie Reaktionsenthalpie für einen Elektronen-Transfer vom Olefin auf $^{13}DCA^*$ ist für die betrachteten Ethylene gleichermaßen stark

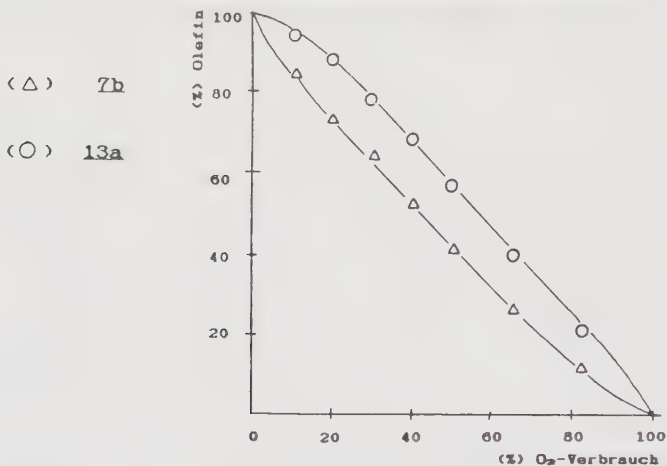
exergonisch (-9 bis -16 kcal/Mol). Dasselbe gilt für die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G'$, die den Elektronen-Transfer vom Olefin auf ein 1,6-Peroxyradikalkation beschreibt. $\Delta G'$ liegt ebenfalls im exergonischen Bereich (-6 bis -11 kcal/Mol). Dagegen variieren die Quantenausbeuten ϕ (-Olefin) bezüglich der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung der einzelnen Olefine mit Werten zwischen zwei und etwa zehn ($\Rightarrow$ Kettenmechanismus; vgl. Kap. 6.5., S. 85).

Auf Grund der großen Massendifferenzen und der unterschiedlichen Fragmentierungsverläufe der Dioxane A_2O_2 , ABO_2 und B_2O_2 , kann die Massenspektroskopie hier nicht zur Produktanalyse herangezogen werden. Ebenfalls scheidet eine direkte Bestimmung der Mengenverhältnisse mittels 1H -NMR-Spektroskopie wegen Signalüberschneidungen der Dioxane aus. Dagegen ließ sich die Abnahme der Olefine A und B im Reaktionsgemisch 1H -NMR-spektroskopisch verfolgen. In den Abbildungen 25a-29a ist die Abnahme der Olefine gegen den Gesamtsauerstoffverbrauch bei der Photooxygenierung graphisch dargestellt. Die Abb. 25b-27b zeigen die entsprechenden 1H -NMR-Spektren, welche die Zusammensetzung der vorliegenden Edukt-Produkt-Gemische in den verschiedenen Reaktionsstadien dokumentieren.

Danach reagiert bei zwei in äquimolaren Mengen eingesetzten Olefinen A und B das mit dem tieferen Oxidationspotential A geringfügig schneller ab als B. Gleichzeitig ist zu beobachten, daß mit zunehmender Differenz zwischen den Oxidationspotentialen die Abnahme von A gegenüber B zunimmt. Man wird daher für die Bildung der Dioxane A_2O_2 , ABO_2 und B_2O_2 aus den Olefinpaaren 13a/7b, 13a/7c, 13a/7d, 7b/7d und 7b/7i innerhalb der Fehlergrenzen ein 1:2:1-Gemisch erwarten können. Wie die Ausbeuten an isolierten Dioxanen und die daraus ermittelten Mengenverhältnisse zeigen (Tab. 23, S. 118), wird diese Annahme bestätigt. Für die Dioxanbildung der Olefinpaare aus Gruppe 2 gilt also in erster Näherung das Reaktionsschema 2.

Abb. 25: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von je 0,025 Mol/l 7b und 13a in Gegenwart von Sauerstoff bei 13°C
 $\Delta E^{ox} = E_{7b}^{ox} - E_{13a}^{ox} = -0,03 \text{ V}$

a) Olefinverbrauch als Funktion der O₂-Aufnahme



b) ¹H-NMR-Spektren der Edukt-Produkt-Mischungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Photooxygenierung

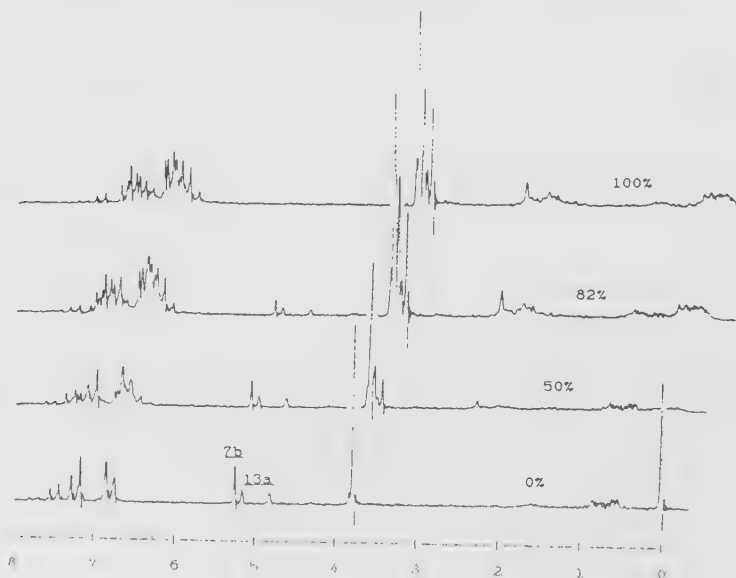
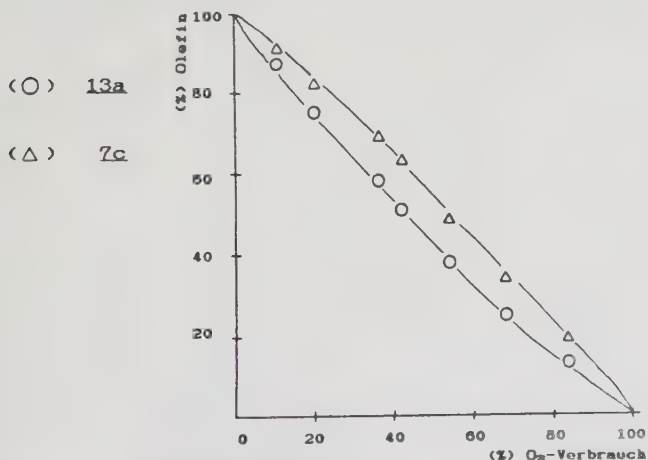


Abb. 26: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von je 0,025 Mol/l 13a und 7c in Gegenwart von Sauerstoff bei 13°C
 $\Delta E^{ox} = E_{13a}^{ox} - E_{7c}^{ox} = -0,03 \text{ V}$

a) Olefinverbrauch als Funktion der O₂-Aufnahme



b) ¹H-NMR-Spektren der Edukt-Produkt-Mischungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Photooxygenierung

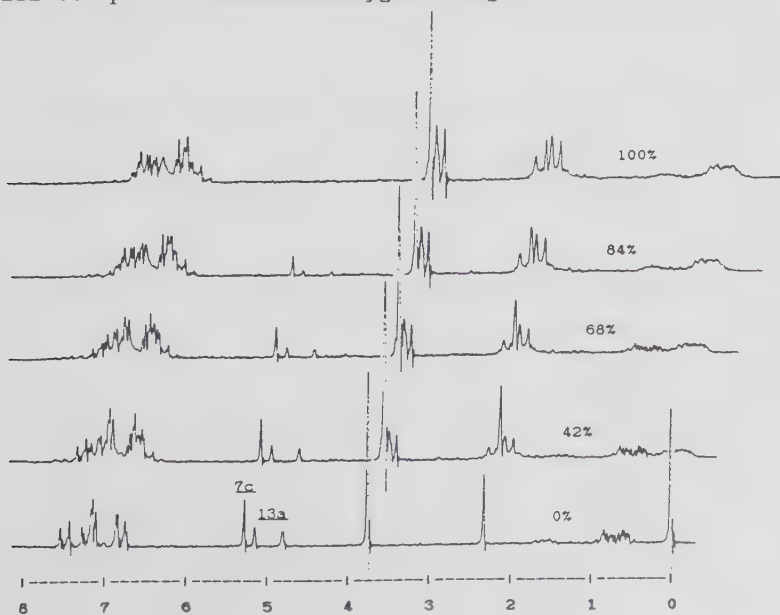
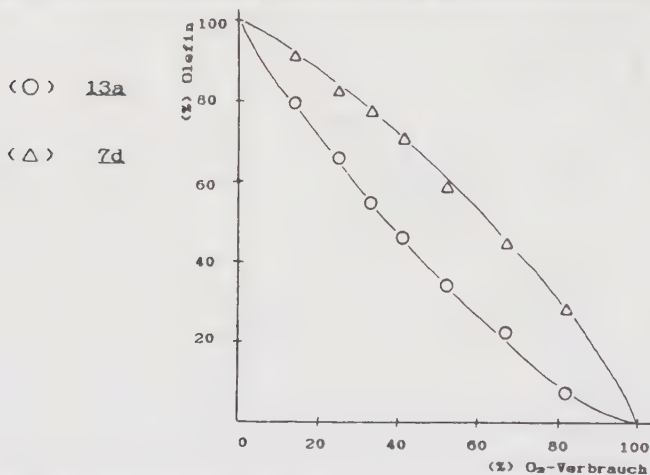


Abb. 27: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von je 0,025 Mol/l 13a und 7d in Gegenwart von Sauerstoff bei 13°C
 $\Delta E^{ox} = E_{13a}^{ox} - E_{7d}^{ox} = -0,04 \text{ V}$

a) Olefinverbrauch als Funktion der O₂-Aufnahme



b) ¹H-NMR-Spektren der Edukt-Produkt-Mischungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Photooxygenierung

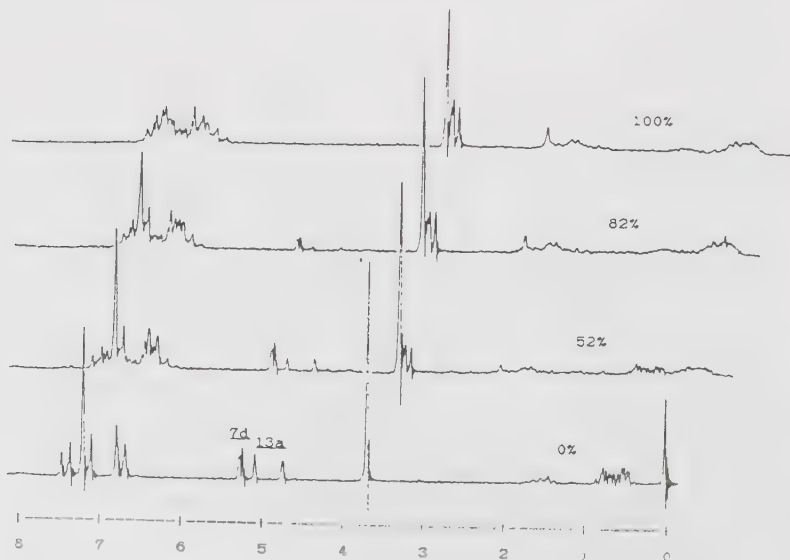


Abb. 28: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von je 0,025 Mol/l 7b und 7d in Gegenwart von Sauerstoff bei 13°C
 $\Delta E^{ox} = E_{Zb}^{ox} - E_{Zd}^{ox} = -0,07 \text{ V}$

a) Olefinverbrauch als Funktion der O₂-Aufnahme

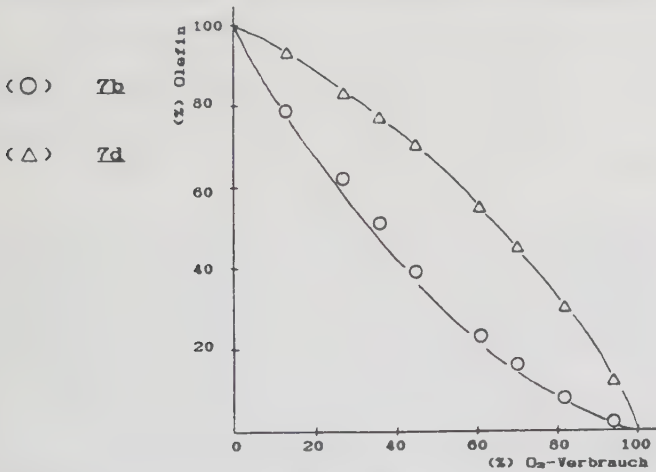
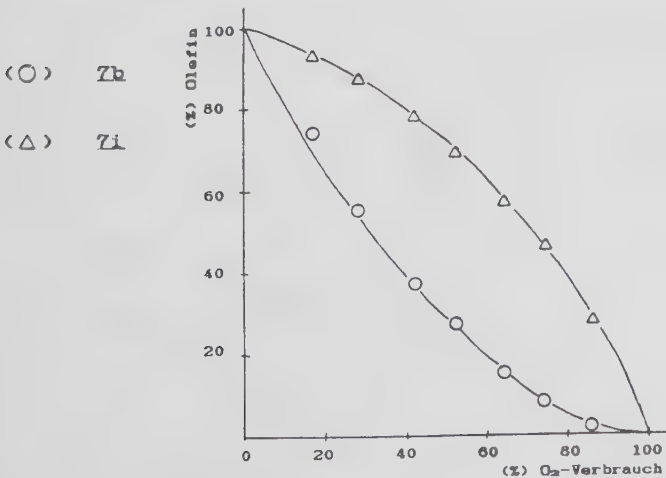


Abb. 29: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von je 0,025 Mol/l 7b und 7i in Gegenwart von Sauerstoff bei 13°C
 $\Delta E^{ox} = E_{Zb}^{ox} - E_{Zi}^{ox} = -0,34 \text{ V}$

a) Olefinverbrauch als Funktion der O₂-Aufnahme



7.1.3. Photooxygenierung der 1:1-Gemische 7e/7f und 13a/7g (Gruppe 3)

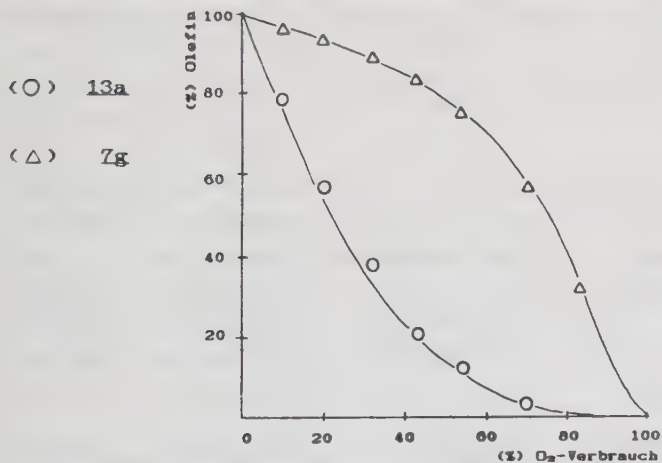
Während bei der Photooxygenierung von Olefinpaaren der Gruppen 1 und 2 die Dioxane A_2O_2 , ABO_2 und B_2O_2 innerhalb des experimentellen Fehlers im Verhältnis 1:2:1 isoliert wurden, findet man bei der Photooxidation der Paare 7e/7f ($\Delta E = -0,02$ V!) und 13a/7g ($\Delta E = -0,18$ V) eindeutige Abweichungen von diesem Verhältnis; 7e/7f liefert ein 1,0:1,1:0,7 - Verhältnis, 13a/7g ein 1,0:0,06:1,2 - Verhältnis (vgl. Tab. 23, S. 118).

Die kinetische Untersuchung des Systems 13a/7g (Abb. 30) zeigt, daß die A-Komponente 13a wegreagiert, bevor die B-Komponente 7g verbraucht wird. So sind z.B. nach Aufnahme von 50% O_2 (bezogen auf die Gesamtmenge der Olefine 13a und 7g) nur noch 15% A aber noch etwa 80% B vorhanden. Dieser Verlauf und das Verhältnis der Dioxane (nach Aufnahme von 100% O_2) ist meiner Meinung nach nur mit Schema 3, nicht aber mit Schema 2 zu erklären.

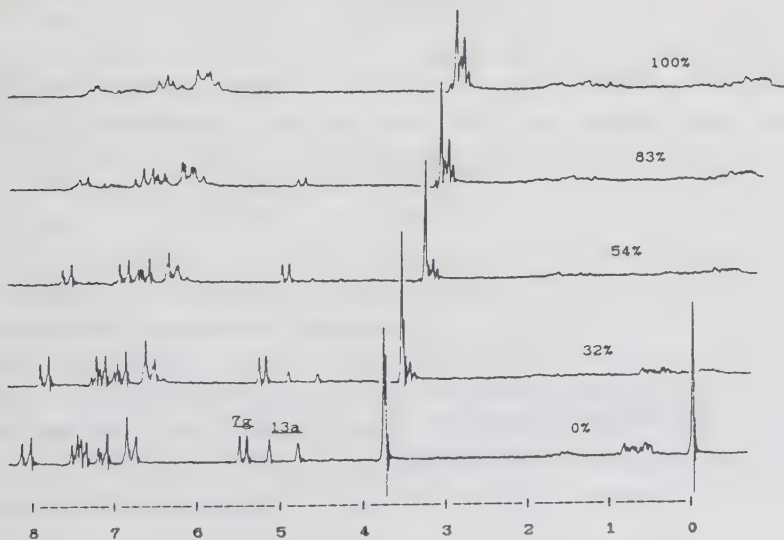
Offenbar reagiert A^+ (13a⁺) nur mit A zu A_2O_2 , da ABO_2 in äußerst geringer Menge entsteht. B ist offensichtlich ein schlechteres Nukleophil als A. Nach Schema 2 würde man erwarten, daß B^+ (7g⁺) mit B in "langsamer" Reaktion B_2O_2 liefern sollte, was auch tatsächlich der Fall ist, wenn man die Belichtung nach Verbrauch von A nur lange genug fortsetzt. Man sollte allerdings dann nach Schema 2 erwarten, daß B^+ mit dem guten Nukleophil A zu $(AB)^+$ reagiert und so doch eine erhebliche Menge an ABO_2 entsteht, zumal zu berücksichtigen ist, daß B^+ (wegen des größeren Oxidationspotentials von B) gegenüber dem Nukleophil A eher reaktiver als A^+ ist. Doch bei der Photooxygenierung von 13a/7g werden nur Spuren an ABO_2 gefunden.

Abb. 30: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von je 0,025 Mol/l 13a und 7g in Gegenwart von Sauerstoff bei 13°C
 $\Delta E^{ox} = E_{13a}^{ox} - E_{7g}^{ox} = -0,18 \text{ V}$

a) Olefinverbrauch als Funktion der O₂-Aufnahme



b) ¹H-NMR-Spektren der Edukt-Produkt-Mischungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Photooxygenierung



Tab. 23: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der Olefine A (5 mmol) und B (5 bzw. 15 bzw. 25 mmol) in MeCN/DCA unter O₂ bei 13°C; Ausbeuten der isolierten Dioxane A₂O₂, B₂O₂ und ABO₂ und ihre Mengenverhältnisse

Olefine				Dioxane (isolierte Ausbeuten)			
A	B	ΔE_{ox} (V)	B/A	A ₂ O ₂ mg(Verh.)	ABO ₂ mg(Verh.)	B ₂ O ₂ mg(Verh.)	
7b	13a	-0,03	1	8b 410(1,0)	71 690(1,93)	45a 275(0,90)	
13a	7c	-0,03	1	45a 240(1,0)	72 600(2,21)	8c 340(1,42)	
13a	7d	-0,04	1	45a 255(1,0)	73 560(2,01)	8d 350(1,15)	
7b	7d	-0,07	1	8b 420(1,0)	74 570(1,44)	8d 340(1,12)	
7b	7i	-0,32	1	8b 350(1,0)	75 550(1,68)	8i 360(1,18)	
7b	7i	-0,32	3	8b 290(1,0)	75 650(2,22)	8i 930(3,66)	
7e	7f	-0,02	1	8e 610(1,0)	76 680(1,13)	8f 430(0,72)	
13a	7g	-0,18	1	45a 390(1,0)	77 30(0,06)	8g 650(1,17)	
7b	7-o	-0,56	5*	8b 420(1,0)	78 875(2,36)	8-o 330(1,03)	
7f	7-o	-0,42	5*	8f 280(1,0)	79 1000(4,04)	8-o 720(3,36)	
7b	7q	-0,58	5*	8b 950(1,0)	80 110(0,11)	8q 0 (-)	
7h	7q	-0,36	3*	8h 1050(1,0)	81 280(0,31)	8q 0 (-)	
7d	13c	±0,00	1*	8d 660(1,0)	82 25(0,04)	45c 70(0,15)	

* Die Photooxygenierung wurde nach Verschwinden von Olefin A abgebrochen; unterschiedliche Mengen an B wurden zurückgewonnen (s. Kap. 9.5.2.).

Schema 3 wird allen experimentellen Beobachtungen gerecht: bei einer Begegnung von B^+ mit A findet ein nahezu diffusionskontrollierter Elektronen-Transfer unter Bildung von A^+ und B statt, so daß B praktisch ausschließlich als Mediator wirkt und die Bildung von A^+ bedingt. A^+ reagiert dann bevorzugt mit dem besseren Nukleophil A zu A_2O_2 . Erst wenn A zu verhältnismäßig kleinen Konzentrationen abgesunken ist, bekommt die Reaktion von A^+ mit B eine Chance, ABO_2 zu liefern. B^+ reagiert nun auch mit B zu B_2O_2 .

Während im System 13a/7g Schema 3 verwirklicht ist, liegt bei dem Paar 7a/7f (aber wohl auch bei dem in Gruppe 2 eingeordneten Paar 7b/7i) ein "Übergang" zwischen den beiden "Extremen" (Schema 2/Schema 3) vor. Das heißt, bei diesen Paaren findet vermutlich neben dem Elektronen-Transfer ($B^+ + A \rightarrow B + A^+$) auch die Addition von A an B^+ zu $(A-B)^+$ statt.

7.1.4. Photooxygenierung der Gemische 7b/7-q, 7f/7-q, 7b/7q und 7h/7q (Gruppe 4)

Da die Differenz der Oxidationspotentiale der Olefine dieser Gruppe zwischen -0,36 V und -0,58 V liegt, wurde die Komponente B (mit dem höheren Oxidationspotential) in dreifachem (7b/7q) bzw. in fünffachem Überschuß eingesetzt (vgl. Tab. 23, S. 118). Auf die vollständige Photooxidation von B wurde verzichtet.

Die kinetische Untersuchung des Systems 7b/7-q im Verhältnis 1:1 (Tab. 24a, Abb. 31a) zeigt, daß, wie erwartet, die A-Komponente (7b) bereits zum größten Teil verbraucht ist, wenn die B-Komponente (7-q) wegzureagieren beginnt. So sind z.B. nach einer Sauerstoffaufnahme von 0,35 mmol O_2 (erwarteter Gesamtverbrauch für beide Olefine = 0,65 mmol O_2) kein Olefin 7b mehr, aber noch 75% 7-q vorhanden; die weitere Photooxygenierung führt nur noch zu 8-q und anderen Produkten aus 7-q.

Liegt 7b/7-q im Verhältnis von 1:5 in der Reaktionslösung vor (Tab. 24b, Abb. 31b), so findet man nach einer O_2 -Aufnahme von 0,35 mmol O_2 (erwarteter Gesamtverbrauch für beide Olefine: 2,25 mmol O_2) noch 28% 7b und 93% 7-q. Gleichzeitig entstehen hier die Dioxane A_2O_2 , ABO_2 und B_2O_2 im Verhältnis von 1,0:1,18:0 (Tab. 24b) im Gegensatz zur äquimolaren Mischung (Tab. 24a), bei der jene nur im Verhältnis von 1,0:0,71:0 gebildet werden. Offensichtlich führt also eine Erhöhung der Konzentration von 7-q zu mehr "gemischtem" Dioxan ABO_2 .

Nach Schema 3 (S. 103) läßt sich dieser Befund gut erklären: Im 1:1-Gemisch aus 7b/7-q reagiert $A^\ddagger$ (7b^\ddagger) wie im System 13a/7g (Gruppe 3) bevorzugt mit A. Das schlechtere Nukleophil B (7-q) kommt erst bei geringeren A-Konzentrationen als Reaktionspartner in Frage. Die Reaktion von $B^\ddagger$ mit A erhöht wegen des Mediatoreffekts (vgl. S. 119) zusätzlich die $A^\ddagger$ -Konzentration und macht die Addition von A an $B^\ddagger$ vernachlässigbar klein. Daß aber im Gegensatz zu 13a/7g (1:1) im System 7b/7-q (1:1) trotz einer wesentlich höheren Differenz der Oxidationspotentiale eine beachtliche Menge ABO_2 entsteht, dürfte an der guten Donorwirkung der Phenylgruppe liegen (Lit. 55).

Werden 7b und 7-q im Verhältnis von 1:5 eingesetzt, so wird 7-q dem 7b^\ddagger als Reaktionspartner förmlich aufgezwungen. So entsteht eine größere Menge ABO_2 und das Olefine A reagiert langsamer ab, als im 1:1-Gemisch (Abb. 31a,b).

Tab. 24a: Photooxygenierung eines 1:1-Gemisches aus 7b/7-q
(je 0,5 mmol)

O ₂ -Aufnahme ^(A)		Olefin ^(B)		Dioxan (Verh.) ^(C)		
exp.	ber.	A (<u>7b</u>)	B (<u>7-q</u>)	A ₂ O ₂	ABO ₂	B ₂ O ₂
0,18 mmol	0,21 mmol	28%	92%	1,0	0,37	0
0,35 mmol	0,35 mmol	0%	75%	1,0	0,71	0
0,60 mmol	0,59 mmol	0%	14%	1,0	0,68	0,40

Tab. 24b: Photooxygenierung von 7b/7-q = 1:5 (0,5 mmol
bzw. 2,5 mmol)

O ₂ -Aufnahme ^(A)		Olefin ^(B)		Dioxan (Verh.) ^(C)		
exp.	ber.	A (<u>7b</u>)	B (<u>7-q</u>)	A ₂ O ₂	ABO ₂	B ₂ O ₂
0,35 mmol	0,32 mmol	28%	93%	1,0	1,18	0
0,75 mmol	0,73 mmol	0%	76%	1,0	1,28	0,94
1,80 mmol	1,77 mmol	0%	24%	1,0	1,31	1,55

(A) Zur Berechnung der O₂-Aufnahme wurde berücksichtigt, daß bei der Photooxidation von 1 mmol 7b 0,5 mmol O₂ verbraucht werden, daß zur Photooxidation von 1 mmol 7-q aber 0,8 mmol O₂ nötig sind (vgl. Tab. 17, S. 90).

(B) Die Mengen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

(C) Das Verhältnis A₂O₂ : ABO₂ : B₂O₂ wurde aus den Peakhöhen der CH₂-Protonen des Dioxangerüsts im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Abb. 31a: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von je 0,025 Mol/l $\underline{7b}$ und $\underline{7-q}$ in Gegenwart von Sauerstoff bei 13°C
 $\Delta E^{ox} = E_{\underline{7b}}^{ox} - E_{\underline{7-q}}^{ox} = -0,56 \text{ V}$
 Olefinverbrauch als Funktion der O_2 -Aufnahme

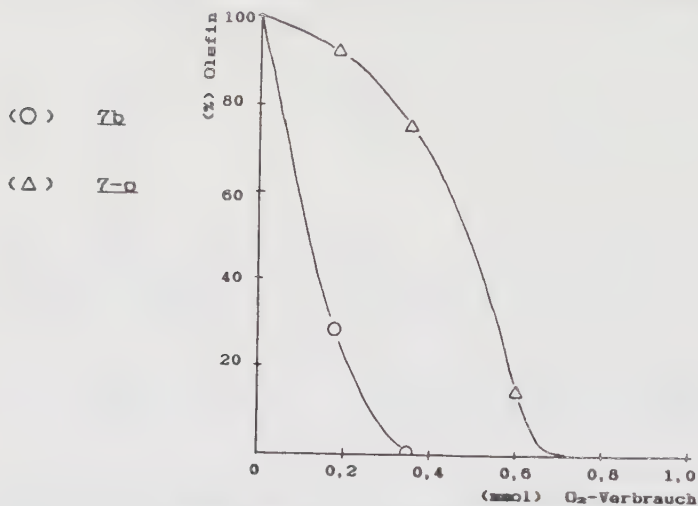
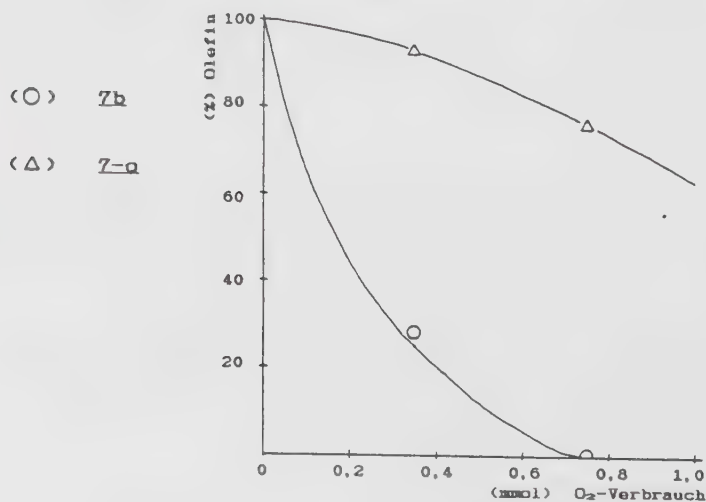
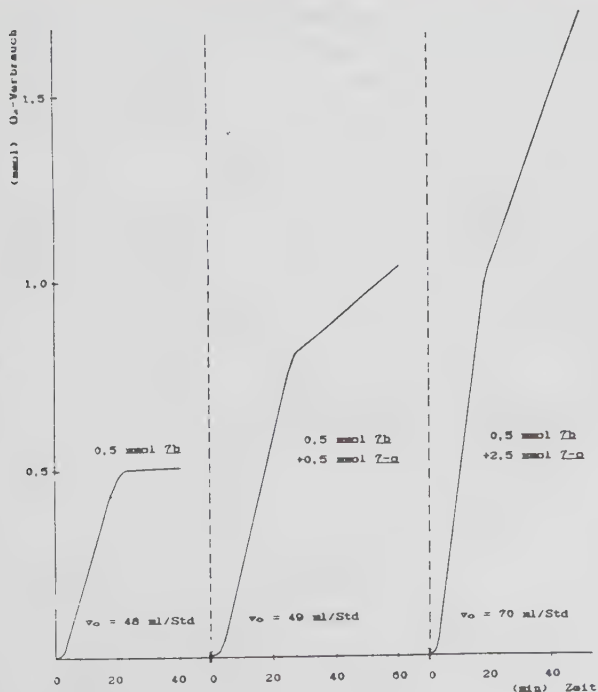


Abb. 31b: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von 0,025 Mol/l $\underline{7b}$ und 0,125 Mol/l $\underline{7-q}$ in Gegenwart von Sauerstoff bei 13°C; $\Delta E^{ox} = E_{\underline{7b}}^{ox} - E_{\underline{7-q}}^{ox} = -0,56 \text{ V}$
 Olefinverbrauch als Funktion der O_2 -Aufnahme



Mißt man die Anfangsgeschwindigkeiten der Sauerstoffaufnahme v_o bei den Photooxidationen von **7b** (0,5 mmol), **7b/7-q** (je 0,5 mmol) und **7b/7-q** (0,5 mmol/2,5 mmol) in 20 ml MeCN/DCA (Abb. 32), so findet man für das 1:1-Gemisch **7b/7-q** und für **7b** praktisch gleiche Werte. Ein fünffacher Überschuß an **7-q** dagegen erhöht den v_o -Wert um den Faktor 1,4. Gleichzeitig erkennt man am Abknicken der Kurve den Zeitpunkt, an dem das Olefin **7b** verbraucht ist, und nur noch die langsamere Photooxidation von **7-q** stattfindet. Die größeren v_o -Werte bei einem Überschuß an **7-q** lassen sich durch die stark erhöhte Radikalkonzentration von $(7-q)^{\cdot}$ aus der Löschreaktion mit $DCA^{\cdot}$ erklären. Dies hat wegen des sekundären Elektronen-Transfers ($(7-q)^{\cdot} + 7b \rightarrow 7-q + 7b^{\cdot}$) eine erhöhte Konzentration an $7b^{\cdot}$ und eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Bildung von A_2O_2 zur Folge.

Abb. 32: Sauerstoffaufnahme bei den Photooxygenierungen von **7b** (0,5 mmol), **7b/7-q** (je 0,5 mmol) und **7b/7-q** (0,5 mmol/2,5 mmol) in 20 ml MeCN/DCA



Während die Photooxygenierung von 7f/7-g (1:5) wie das System 7h/7-q (1:5) trotz der großen Oxidationspotentialdifferenzen zwischen A und B als Hauptprodukt "gemischtes" Dioxan liefert, erhält man mit 7q als B-Komponente und 7b bzw. 7h als A-Komponente nur geringe Mengen an ABO_2 (vgl. Tab. 23, S. 118). Offensichtlich sind jene Olefine B, die symmetrische Dioxane B_2O_2 nur noch als Nebenprodukte bilden, relativ schlechte Nukleophile. Es läßt sich also konstatieren, daß die Nukleophilie der 1,1-Diarylolefine 7 mit steigendem Oxidationspotential abnimmt. Das bedeutet, daß die Oxidationspotentiale ein brauchbares Maß für die Nukleophilie dieser Ethylene gegenüber ihren Radikalkationen darstellen.

7.1.5. Photooxygenierung des 1:1-Gemisches 7d/13c (Gruppe 5)

Obwohl die Olefine 7d und 13c identische Oxidationspotentiale besitzen und beide Olefine bei der Photooxygenierung der einzelnen Komponenten die jeweiligen symmetrischen Dioxane 8d und 45c in Ausbeuten von 100% und 85% liefern, können bei der Photooxidation von 7d/13c (1:1) nur Spuren des "gemischten" Dioxans isoliert werden. Die Ursache für die mangelnde Bereitschaft der Radikalkationen 7d $\cdot$ bzw. 13c $\cdot$ mit 13c bzw. 7d elektrophil zu reagieren ist vermutlich auf die unterschiedliche Struktur des Diarylolefins 7d und des Arylalkylolefins 13c zurückzuführen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß trotz ähnlicher Dioxanausbeuten die Anfangsgeschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme v_0 und die Quantenausbeute $\phi(-\text{Olefin})$ bei der Photooxygenierung von 7d zwanzigmal höher sind, als bei der Photooxidation von 13c (vgl. Tab. 17, S. 90).

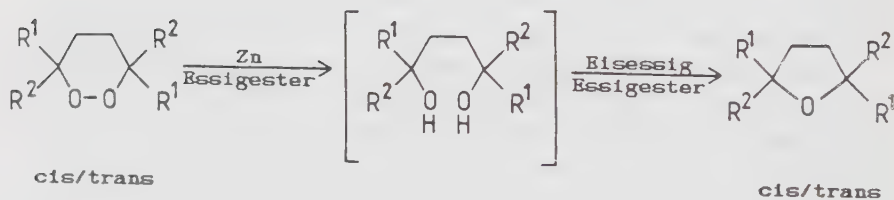
Zusammenfassend kann man sagen, daß bereits geringe Unterschiede in den Oxidationspotentialen der beiden Olefine (ca. 0,03 V) ausreichen, um die DCA-sensibilisierte Dioxanbildung eines Reaktionspartners etwas zu begünstigen. Dadurch findet man die Dioxane A_2O_2 , ABO_2 und B_2O_2 nicht mehr im Verhältnis von 1:2:1, wie dies bei zwei ähnlichen Olefinen mit identischen Oxidationspotentialen (z.B. 7i/7k) der Fall ist, sondern man isoliert weniger ABO_2 . Dennoch bleibt das "gemischte" Dioxan das Hauptprodukt. Bei größeren Potentialdifferenzen (0,2-0,6 V) kann man durch einen Überschuß der schwerer oxidierbaren Komponente B die Bildung von ABO_2 teilweise erzwingen. Die Chancen von B, mit $A^\cdot$ zu $(A-B)^\cdot$ zu dimerisieren, werden auf diese Weise (trotz der besseren nukleophilen Eigenschaften von A) erhöht. Besitzen die beiden Olefine stark unterschiedliche Strukturen ($A = 1,1$ -Diarylolefin; $B = 1$ -Aryl-1-alkylolefin), so wird die Ausbeute an "gemischtem" Dioxan vernachlässigbar klein.

Nach *Mattes* und *Farid* verläuft die Addition des 1,2-Radikalkations $(\underline{7-q})^\cdot$ an 1,1-Diphenylethylen $\underline{7-q}$ diffusionskontrolliert (Lit. 29, 35). Wie unsere Ergebnisse jedoch zeigen, erfolgt dieser Schritt ganz sicher mit geringerer Geschwindigkeit, da sonst das 1:1-Gemisch von 7b/7-q ein Produktverhältnis von $A_2O_2 : ABO_2 : B_2O_2 = 1 : 2 : 1$ hätte liefern müssen. Tatsächlich scheint der Dimerisierungsschritt $\underline{7}^\cdot + \underline{7} \rightarrow (\underline{7-7})^\cdot$ der langsamste aller zum 1,2-Dioxan führenden Schritte zu sein und von der Nukleophilie des Ethylens $\underline{7}$ abzuhängen.

8. Folgeprodukte der 1,2-Dioxane

8.1. Bildung von 2,2,5,5-tetrasubstituierten Tetrahydrofuranen 83

1,2-Dioxane lassen sich durch katalytische Hydrierung in Essigester mit Palladium auf Kohle als Katalysator (Lit. 31), durch Reaktion mit LiAlH_4 in Ether oder durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig/Essigester in 1,4-Diole überführen (Lit. 45). Diese spalten unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen teilweise Wasser ab und cyclisieren zu 2,2,5,5-tetrasubstituierten Tetrahydrofuranen 83.



83

Zur Darstellung von 83 wählte ich die Reduktionsmethode mit Zinkstaub, wie sie von Haynes in Lit. 45 beschrieben ist. Jedoch konnten so keine 1,4-Diole isoliert werden (siehe Kap. 9.6.1.). Vielmehr entstanden gleich die entsprechenden Tetrahydrofurane 83; bei der Reduktion der Dioxane 8h und 8n wurden sogar neben den Tetrahydrofuranen 83h und 83n durch zweimalige Wassereliminierung die Butadiene 84h und 84n erhalten. Deshalb wurden 83h und 83n nicht isoliert, sondern

vollständig zu den Butadienen 84h und 84n umgesetzt (siehe Kap. 8.2.).

Tabelle 25 zeigt die in dieser Arbeit isolierten Tetrahydrofurane im Überblick.

Tab. 25: Schmelzpunkte und Ausbeuten einiger 2,2,5,5-tetra-substituierter Tetrahydrofurane 83

<u>83</u>	R ¹	R ²	Smp. (°C)	isolierte Ausbeute
<u>c</u>	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	149-151 ^(a)	76%
<u>i</u>	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	206-207	83%
<u>m</u>	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	131-134 ^(a)	72%
<u>t</u>	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	Cyclopropyl	69-84 ^(a, b)	71%
<u>n</u>	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	H ₃ C	154-155	67%

- (A) laut ¹H-NMR-Spektrum ein cis/trans-Isomerengemisch
 (B) cis- und trans-Isomere konnten isoliert werden; der Verbindung mit dem höheren Schmelzpunkt wurde die trans-Struktur zugeordnet.

83t-trans: 85-86°C

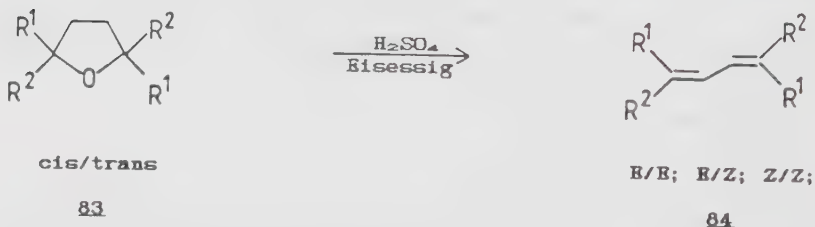
83t-cis: 69-71°C

Die Tetrahydrofurane 83c und 83m liegen vermutlich als cis/trans-Isomerengemische vor, wie die verbreiterten Signale in den ¹H-NMR-Spektren andeuten. Diese Vermutung wird durch einen Vergleich mit den äußerst ähnlichen ¹H-NMR-Spektren der entsprechenden Dioxane 8c und 8m untermauert. Bei 83t findet man, laut ¹H-NMR-Spektrum, ein Isomerengemisch im Verhältnis von etwa 2:1. Durch fraktionierte Kristallisation aus

Essigester/Ethanol (1:5) gelang es, beide Isomere zu isolieren. Die Hauptmenge bildeten farblose Quader (Smp. 85-86°C), bei denen es sich wahrscheinlich um die trans-Verbindung handeln dürfte (vgl. Dioxan 45a, Kap. 5.2.3.). Das andere Isomere (feine Nadeln) schmolz bei 69-71°C. Das Tetrahydrofuran 83a entstand zwar ebenfalls als cis/trans-Isomerengemisch (ca. 2:3), wie aus dem ¹H-NMR-Spektrum ersichtlich ist, jedoch ließ sich nur ein Isomeres (vermutlich das trans-Produkt) zur Kristallisation bringen. In der Literatur wird für das Isomerengemisch ein Schmelzpunkt von 157-159°C angegeben (Lit. 134).

8.2. Bildung von 1,1,4,4-tetrasubstituierten 1,3-Butadienen 84

Der säurekatalysierten Wassereliminierung vom intermediären Diol zum Tetrahydrofuran 83 entsprechend, kann 83 unter drastischen Bedingungen ein weiteres Molekül Wasser eliminieren. Als Produkt erhält man ein 1,3-Butadien 84.



Die Darstellung von 84 erfolgt durch fünfminütiges Rückfluß-kochen einer Lösung von Tetrahydrofuran 83 in wenig Eisessig unter Zugabe einer katalytischen Menge konzentrierter Schwefelsäure. Beim Abkühlen fallen die Butadiene 84 in der Regel als gelbgrüne Nadeln aus, die aus Essigester/Ethanol umkristalli-

siert werden. Zur Bildung von 84 kann man auch das Rohprodukt aus der Reduktion der Dioxane mit Zn/Essigester/Eisessig einsetzen, ohne 83 zu isolieren.

Tabelle 26 faßt die Schmelzpunkte und Ausbeuten der isolierten Butadiene 84 zusammen.

Tab. 26: Schmelzpunkte und Ausbeuten einiger 1,1,4,4-tetrasubstituierter 1,3-Butadiene 84

<u>84</u>	R ¹	R ²	Smp. (°C)	isolierte Ausbeute
<u>q</u>	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	195-198	76%
<u>h</u>	4-(H ₅ C ₆ O)-C ₆ H ₄	4-(H ₅ C ₆ O)-C ₆ H ₄	234-235	51%
<u>l</u>	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	253-254	80%
<u>m</u>	4-(H ₃ C)-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	206-210	78%
<u>n</u>	2,4-((H ₃ C) ₂)-C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	162-163	72%
<u>u</u>	4-(H ₃ CO)-C ₆ H ₄	H ₃ C	218-219	75%

Symmetrische Butadiene wie 84h und 84l liefern ein Konfigurationsisomeres, unsymmetrische Butadiene wie 84q,m,n,u dagegen können drei Konfigurationsisomere liefern, nämlich Z/Z, E/Z und E/E. Im ¹H-NMR-Spektrum von 84l findet man zwei Methyl-Singulets, da die vier p-Tolylreste im symmetrischen Butadien E- bzw. Z-Konfiguration besitzen.

In den ¹H-NMR-Spektren von 84q und 84m finden sich ebenfalls je zwei Toly-Singulets bzw. in 84q zusätzlich zwei Methoxy-Singulets, die in diesem Fall auf das Vorliegen eines Konfigurationsisomerengemisches (unscharfer Schmelzpunkt) hinweisen. Die scharfen Schmelzpunkte der unsymmetrischen Butadiene 84n und 84u deuten auf E/Z-Konfigurationsisomere hin.

Durch die Umsetzung der 1,2-Dioxane zu den entsprechenden Tetrahydrofuranen und Butadienen erhält man einen weiteren chemischen Beweis für die 1,2-Dioxanstruktur.

Formal betrachtet stellt die Umsetzung von einem 1,1-Diarylethylen zum 1,1,4,4-Tetraaryl-1,3-butadien eine oxidative Dimerisierung mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und Licht als Energiequelle dar. Die präparative Nutzung dieser Reaktionssequenz bietet sich wegen der hohen Quantenausbeuten der Dioxanbildung an. Sie findet jedoch ihre Grenzen in der Beschränkung auf elektronenreiche 1,1-Diarylolefine, die zudem in 2-Position keine Substituenten tragen dürfen.

9. Experimenteller Teil

9.1. Physikalische Meßgeräte und experimentelle Hinweise

¹H-Kernresonanzspektrometer WP 80 (Bruker, 80 MHz); gemessen wurde bei Raumtemperatur und tieferen Temperaturen.

¹³C-Kernresonanzspektrometer WP 80 (Bruker, 80 MHz); es wurde nur für Messungen bei Raumtemperatur eingesetzt. Bei allen NMR-Messungen wurde CDCl₃ als Lösungsmittel verwendet. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Die chemischen Verschiebungen sind jeweils in ppm angegeben und beziehen sich auf die δ -Skala.

Massenspektrometer AEI MS 902; die benutzte Energie (eV) sowie die charakteristischsten Bruchstücke wurden jeweils angegeben. Die Intensitäten der Signale in Prozent sind auf den stärksten Peak bezogen.

IR-Spektralphotometer Modell IFS 45 (Bruker); Festsubstanzen wurden als KBr-Preßling, Flüssigkeiten als Film zwischen zwei NaCl-Plättchen aufgenommen. Die Signale sind in cm⁻¹ angegeben und bezüglich ihrer Intensitäten als stark (s), mittel (m) sowie schwach (w) beschrieben.

UV-Spektrometer DMR 10 (Zeiss); als Lösungsmittel wurden Chloroform oder Methylenchlorid verwendet. Die Lage der Absorptionsmaxima ist in Nanometern (nm) angegeben, der jeweilige Absorptionskoeffizient ϵ ist in logarithmischen Einheiten aufgeführt.

Spektralfluorimeter Modell 3000 (Perkin Elmer); mit diesem selbstregistrierenden Fluorimeter wurde die Fluoreszenzlöschung von 9,10-Dicyananthracen (DCA) durch die entsprechenden Olefine gemessen. Außerdem wurden damit das Fluoreszenzspektrum von DCA aufgenommen und Versuche zur Exciplexemission durchgeführt. Als Lösungsmittel verwendete man Acetonitril für die Spektroskopie (Merck) und Tetrachlorkohlenstoff für die Fluoreszenzspektroskopie (Merck).

Durchführung der Fluoreszenzmessungen: Um die Löschung der Fluoreszenz von 'DCA*' zu messen, wurde eine 1×10^{-5} molare Stammlösung von DCA in Acetonitril bzw. Tetrachlorkohlenstoff hergestellt und 30 Minuten mit einem kräftigen N_2 -strom gespült, um sie möglichst vom Sauerstoff zu befreien. Die Löschesubstanzen, die alle äußerste Reinheit besaßen, wurden in Konzentrationen von 0,001 bis 0,03 Mol/l in 10 ml-Meßkölbchen eingewogen. Die Meßgenauigkeit betrug dabei 10^{-4} g. Die Meßkölbchen wurden dann mit der DCA-Stammlösung exakt bis zum Eichstrich aufgefüllt und solange geschüttelt, bis die gesamte Substanz vollständig gelöst war. Nach dem Umfüllen in die sauberen, mit N_2 gespülten Quarzglas-Küvetten QS 1,000 (Suprasil) wurden diese Lösungen, sowie eine Küvette mit der Standardlösung (DCA-Stammlösung ohne Löscher) nochmals je drei Minuten durch Einleiten eines konstanten N_2 -Gasstromes mit Stickstoff gesättigt. Anschließend wurden die Fluoreszenzintensitäten der einzelnen Proben gegen die Standardlösung gemessen. Die Anregungswellenlänge (λ_{exc}) betrug 361 nm, die Emissionswellenlänge (λ_{em}) 434 nm.

Cyclisches Voltammeter CV 1B (Bioanalytical Systems Inc.); die Messungen wurden in Argon gesättigtem Acetonitril für die Spektroskopie (Merck) durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinelektrode, als Gegenelektrode eine Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) und als Hilfselektrode ein Platindraht verwendet. Als Leitsalz diente Tetraethylammoniumtetrafluoroborat ($0,1 \text{ Mol/l}$). Die Konzentration der vermessenen Substanzen betrug jeweils $1 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$. Das Voltammeter wurde mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (Oxidationspotential $E^{\circ x} = 1,49 \text{V}$, Lit. 86) als Vertreter für ein irreversibles Oxidationspotential und mit Tetrathiafulvalen ($E_{\text{ox}1}^{\circ} = 0,33 \text{V}$, $E_{\text{ox}2}^{\circ} = 0,70 \text{V}$, Lit. 87) als Beispiel für ein reversibles Oxidationspotential geeicht.

Zur Bestimmung des Oxidationspotentials wurde die entsprechende Substanz hintereinander mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v_0 (100 mV/s , 200 mV/s , 300 mV/s , 400 mV/s) oxidiert. Alle vermessenen Olefine und Dioxane liefern irreversible Oxidationspeaks. Man ermittelte das jeweilige Potential, indem man die im Voltammogramm erhaltenen Minima durch eine Gerade miteinander verband und diese auf die x-Achse ($v_0 = 0 \text{ mV/s}$) extrapolierte.

DCA weist ein reversibles Reduktionspotential auf. Es wurde bestimmt, indem man vom Minimum (maximaler Anodenstrom) und vom Maximum (maximaler Kathodenstrom) des Voltammogramms jeweils das Lot auf die Grundlinie fällte. Der Mittelpunkt der beiden so ermittelten Spannungen, gibt das reversible Potential an (vgl. Kap. 6.1.4.).

Die Schmelzpunkte (Smp) sind nicht korrigiert und wurden in einem Schmelzpunktblock in offenen Kapillaren gemessen.

Alle Versuche mit feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff durchgeführt.

9.2. Belichtungen

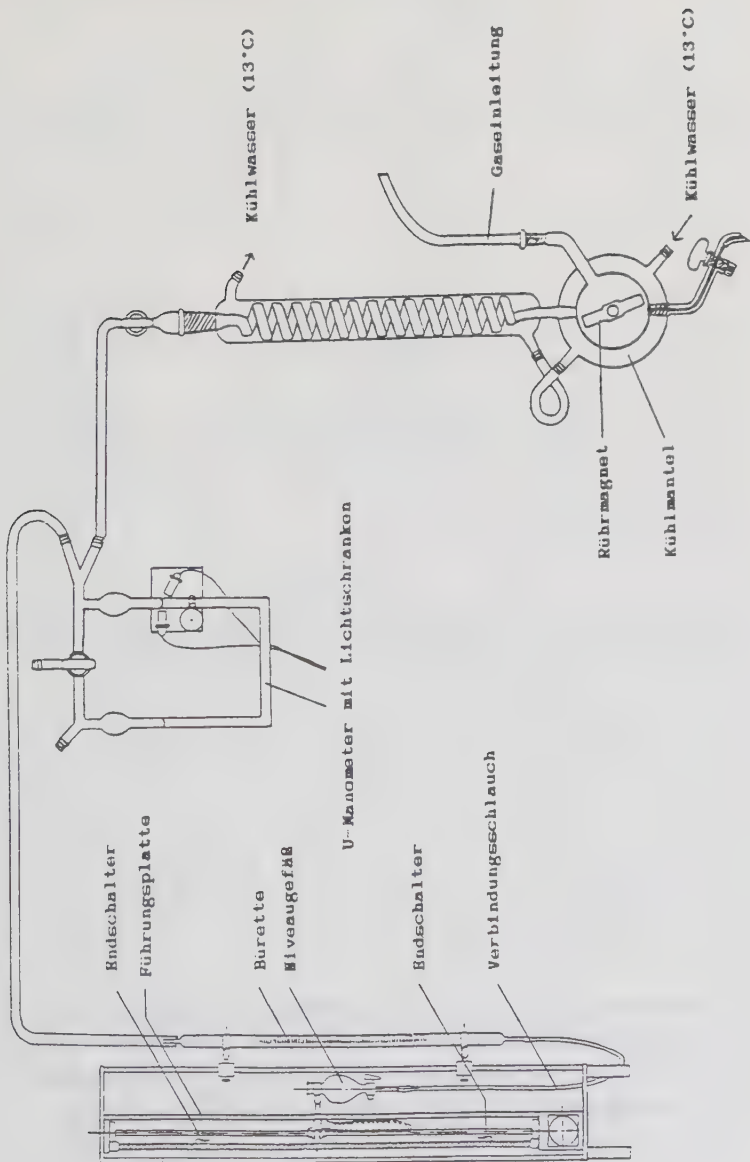
9.2.1. Analytische Belichtungsapparatur

Alle analytischen Belichtungen wurden in einer von H. Paur (Lit. 88) entwickelten Apparatur durchgeführt. Sie besteht aus einer 20 ml fassenden Belichtungszelle, die an eine automatische Registriereinheit angeschlossen ist; über diese kann der Sauerstoffverbrauch als Funktion der Zeit gemessen werden. Im folgenden soll die Wirkungsweise dieser Anordnung kurz beschrieben werden:

Während einer Belichtung stellt sich in dem gasdicht abgeschlossenen System automatisch der äußere Luftdruck ein, indem der verbrauchte Sauerstoff aus der angeschlossenen Vorratsbürette ersetzt wird. Dies ist möglich, da ein mit Wasser gefülltes Niveaugefäß nach dem Prinzip der handgetriebenen Gasbürette dem Gasverbrauch der Photooxidation entsprechend über einen Spindelmechanismus angehoben wird (Abb. 33). Die der Bürettenlänge entsprechende Meßstrecke kann durch zwei bewegliche Endabschalter variiert werden. Über einen als Widerstand wirkenden Konstantandraht (0,2 mm stark, ca. 6000 Windungen) wird eine der jeweiligen Bürettenfüllung proportionale Spannung abgegriffen und auf einem nachgeschalteten Flachbettschreiber registriert. Durch eine Eichmessung erhält man den Umrechnungsfaktor von "cm Schreiberpapier" auf "ml O₂-Verbrauch". Da dieser Faktor geringfügig schwankt, wurde er vor jeder größeren Meßreihe neu ermittelt.

Die Steuerung der Nachführvorrichtung, die das Niveaugefäß bewegt, erfolgt über einen optoelektronischen Kontaktgeber. Im Fall eines Sauerstoffverbrauchs wird in dem abgeschlossenen System ein geringer Unterdruck erzeugt, der ein leichtes

Abb. 33: Meßvorrichtung im Querschnitt



Ansteigen des Flüssigkeitspegels in der Gasbürette und in dem U-Manometer bewirkt. Dadurch wird der Kontakt der am Manometer befindlichen Lichtschranke unterbrochen, und über ein Relais wird das Niveaugefäß mit Hilfe eines Getriebemotors solange nach oben gefahren, bis der Unterdruck ausgeglichen ist. Die Unterbrechung der Lichtschranke ist somit aufgehoben und der Getriebemotor bleibt stehen. Bei optimal eingestellter Lichtschranke haben die zugeführten Sauerstoffvolumina eine Größenordnung von 10-50 μ l.

Die Belichtungszelle besteht aus einem etwa 2 cm hohen, einseitig offenen Glaszylinder (Durchmesser ca. 6 cm), der von einem 1 cm starken Kühlmantel umgeben ist. Die Deckfläche dieses Zylinders bilden zwei plane, kreisrunde Glasplättchen, die mit einem säurefesten Zweikomponentenkleber befestigt sind und somit den Zylinder verschließen. Ein gelagerter Rührmagnet im Inneren der Zelle sorgt für eine rasche und gründliche Durchmischung der Gasphase und der flüssigen Phase.

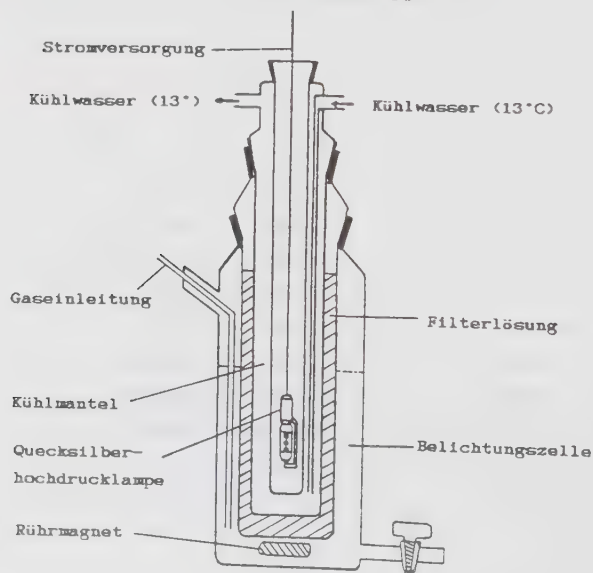
Als Lichtquelle dient eine Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W. Ihre Kühlung erfolgt unabhängig vom Thermostatisierungskreislauf der Meßanordnung. Zur Vermeidung von Zersetzungsreaktionen und Nebenreaktionen durch Lichtabsorption der Edukte und Produkte befindet sich zwischen Lampe und Belichtungszelle eine 1 cm dicke Filterlösung. Sie wird durch Lösen von 5,7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sowie 6,0 g NaNO_2 in 190 ml destilliertem Wasser und Zugabe von 10 ml konz. Ammoniak hergestellt und ergibt eine tiefblaue Lösung. Diese ist durchlässig für Licht mit Wellenlängen größer als 405 nm und absorbiert die Quecksilberlinie bei 435 nm.

Mit einem Ultrathermostaten (Lauda) sind die Belichtungszelle, der Rückflußkühler und die Gasbürette über einen Kühlkreislauf (Wasser) auf eine Temperatur von $13 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Ein Fließschema (Abb. 34) zeigt die gesamte Anordnung im Überblick.

9.2.2. Präparative Belichtungsapparatur

Für präparative Belichtungen wurde eine einfache Tauchlampenapparatur verwendet (Abb. 35), die 200 ml Lösungsmittel faßte. Der Strahlungsteil besteht aus einem oben offenen Glasrohr, in dem die Lichtquelle steckt. Zwei jeweils 1 cm dicke Glasummantelungen dienen zur Kühlung (Leitungswasser) und bieten Platz für eine Filterlösung. In einen weiteren, 1 cm dicken Glasmantel (Durchmesser etwa 10 cm) wird die Belichtungslösung gefüllt, und ein Rührmagnet sorgt für kräftige Durchmischung. Der Sauerstoff wird hier während der Photooxidation direkt kontinuierlich durch die Lösung geblasen. Der Reaktionsverlauf wird durch die Entnahme von 3 ml-Proben aus der Belichtungslösung ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Als Lichtquelle dient, wie bei der analytischen Apparatur, eine Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W, als Filterlösung eine wäßrige Lösung aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaNO_2 und konz. Ammoniak.

Abb. 35: Einfache Tauchlampenapparatur

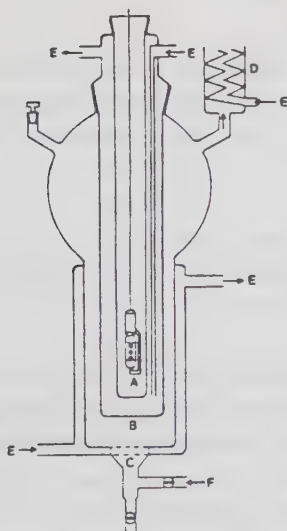


Daneben wurde bei präparativen Belichtungen mit einer 150-200 ml fassenden Tauchlampenapparatur mit automatischer Registrierung des Sauerstoffverbrauchs nach Schenck (Lit. 89, Abb. 36) gearbeitet (13°C), um die O_2 -Aufnahme verfolgen zu können. Als Lichtquelle diente auch hier der Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 W, als Filter wurde ein Filterglas (GWV, Glashütte Wertheim) verwendet, das Wellenlängen kleiner als 373 nm ausschloß.

Bei dieser Apparatur wird der Sauerstoff in einem geschlossenen Kreislauf mit einer Gummimembran durch eine in der Zelle befindliche Glasfritte geblasen, wodurch eine kräftige Durchmischung der Belichtungslösung auftritt.

Die automatische Registriereinheit funktioniert genauso, wie bei der analytischen Apparatur beschrieben.

Abb. 36: Tauchlampenapparatur nach Schenck



- A: Quecksilberhochdrucklampe
- B: Reaktionsraum
- C: Glasfritte
- D: Rückflußkühler
- E: Kühlkreislauf
- F: Gaseinlaß

9.2.3. Lösungsmittel

Wegen der großen Empfindlichkeit von photochemischen Reaktionen gegenüber Verunreinigungen, wurde bei analytischen Ansätzen (20 ml) Acetonitril für die Spektroskopie (Merck) und Tetrachlor-kohlenstoff puriss. p.a. (Fluka) eingesetzt. Aus Kostengründen benutzten wir bei präparativen Ansätzen (200 ml) das wesentlich billigere Acetonitril zur Synthese (Merck), das etwa 3 Stunden über P_2O_5 gekocht und anschließend abdestilliert wurde. Dann wurde es mit einer kleinen Menge K_2CO_3 versetzt, nochmals circa 3 Stunden gekocht und über eine Kolonne fraktioniert destilliert. In dem auf diese Weise gereinigten Acetonitril verlief die Photooxygenierungsreaktion der Olefine zu den entsprechenden Dioxanen nur unwesentlich langsamer und lieferte die gleiche Produktverteilung, wie in MeCN zur Spektroskopie.

9.2.4. Sensibilisatoren

9,10-Dicyananthracen (DCA) wurde nach Lit. 90 synthetisiert. Tetraphenylporphin (TPP) und Bengalrosa (RB) wurden beide von Aldrich bezogen; TPP wurde nach Lit. 91 gereinigt, RB mit Methanol extrahiert.

9.2.5. Durchführung einer Belichtung

Die Belichtungen wurden in der Regel mit 0,025 bis 0,05-molaren Lösungen durchgeführt. Das entspricht bei analytischen Ansätzen (20 ml) einer Menge von 0,5-1,0 mmol Substanz, bei präparativen Ansätzen (200 ml) waren es 5-10 mmol Olefin. Um eine optimale, O_2 -gesättigte Belichtungslösung zu erhalten, ließ man vor der Photooxidation unter Rühren drei Minuten lang

über das Gaseinleitungsrohr Sauerstoff blubbern. Bei analytischen Belichtungen wurde anschließend das System gasdicht verschlossen und der Quecksilberhochdruckbrenner wurde bei abgedunkeltem Lichtschacht eingeschaltet. Nach einer Einbrenndauer der Lampe von etwa 10 Minuten, hatte sich in der Belichtungsapparatur ein Dampfdruckgleichgewicht eingestellt, so daß durch einen Schieber der Lichtschacht geöffnet werden konnte und der Lichtstrahl in die Belichtungszelle fiel. Die Photooxygengierungsreaktion setzte ein.

Ein Abknicken der Sauerstoffaufnahmekurve gegen die Zeit zeigte das Ende der Reaktion an. Eine Auswertung dieser Kurve lieferte auf einfache Art und Weise kinetische Aussagen.

9.2.6. Bestimmung der Produktverteilung

Um die bei einer Photooxygengierung entstandenen Produktmengen relativ zueinander zu bestimmen, wurden in der analytischen Belichtungsapparatur jeweils 0,5 mmol des entsprechenden Olefins in MeCN für die Spektroskopie photooxidiert. Die Reaktionslösung wurde am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur einrotiert, mit etwa 2 ml CCl_4 versetzt und nochmals einrotiert, um den letzten Rest Acetonitril zu entfernen. Anschließend wurde das Produktgemisch in CDCl_3 vollständig gelöst und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Bei Signalüberschneidungen der Produkte wurde zusätzlich ein Spektrum in CCl_4 oder d_6 -Benzol aufgenommen, um auswertbare Integrale zu erhalten.

Die gefundenen Produktverteilungen sind je nach Olefintyp in den Tabellen 5 - 9 aufgeführt.

9.3. Ausgangsverbindungen

9.3.1. 1,1-Diarylolefine Z

Die Darstellung der 1,1-Diarylolefine erfolgte meist über eine Grignardreaktion oder eine Wittigsynthese.

Bei der Synthese der Ethylene nach Grignard wurden drei Varianten eingesetzt.

Methode A:

Ein diarylsubstituiertes Keton wurde zu einem Grignardreagenz in trockenem Ether getropft, das sich aus äquimolaren Mengen aus Magnesiumspänen und Methyljodid zusammensetzte. Mehrstündiges Rückflußkochen und anschließende saure Hydrolyse ergab ein Carbinol, welches in der Regel durch zweistündiges Erwärmen (70-80°C) in Eisessig, eventuell nach Zusatz von 1 ml konz. H_2SO_4 zum Olefin dehydratisierte.

Methode B:

Zu einem Grignardreagenz aus äquimolaren Mengen Magnesiumspänen und Bromanisol, Brombenzol oder Bromtoluol, wurde die entsprechende Menge eines arylsubstituierten Acetophenons getropft. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde mehrere Stunden am Rückfluß gekocht, dann sauer hydrolysiert und analog zu Methode A weiterverarbeitet.

Methode C:

Zum Grignardreagenz aus äquimolaren Teilen Magnesiumspänen und dem entsprechenden Arylbromid in trockenem Ether, wurde die halbmolare Menge Ethylacetat getropft. Mehrstündiges Kochen am Rückfluß und saure Hydrolyse lieferte ein Carbinol, das wie bei Methode A zum Ethylen umgesetzt wurde.

Die Olefinsynthese nach Wittig erfolgte ausschließlich durch Reaktion von Methyltriphenylphosphoniumbromid (hergestellt in Benzol, aus Triphenylphosphin + Methylbromid, Lit. 92) mit den entsprechenden Ketonen nach nebenstehender Vorschrift.

Methode D:

0,1 Mol Methyltriphenylphosphoniumbromid in 400 ml trockenem Ether wurden unter Stickstoff mit Trockeneis/Aceton auf etwa -10°C gekühlt. Zu dieser Suspension wurden 63 ml 1,6-molares n-Butyl-lithium in Hexan (0,1 Mol) gegeben, wobei sich die Lösung gelb färbte. 0,1 Mol des entsprechenden Ketons wurden in 400 ml trockenem Ether gelöst und bei -10°C zur Reaktionslösung getropft. War das Keton in Ether schwerlöslich, so wurde es mit möglichst wenig warmem, trockenem Benzol in Lösung gebracht und mit Ether zugegeben. Man ließ die Reaktionsmischung dann langsam auftauen und kochte sie über Nacht am Rückfluß. Die Reaktion wurde mit 200 ml Wasser gequenchet und das jeweilige Olefin mit Ether extrahiert und einer weiteren Reinigung (Destillation bzw. Umkristallisierung) unterzogen.

In der folgenden Tabelle 27 sind die eingesetzten 1,1-Diaryl-ethylene, ihre Schmelz- bzw. Siedepunkte, Darstellungsmethoden und Ausbeuten beschrieben. Da mit Ausnahme von 7k alle Olefine bekannt sind, wurden die entsprechenden Literaturstellen mit den dort genannten Schmelz- bzw. Siedepunkten jeweils aufgeführt. Anzumerken ist noch, daß die von mir gewählten Synthesemethoden häufig von denen in der Literatur abweichen. Außerdem wurde auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Erhöhung der Ausbeuten verzichtet.

Eine Auflistung der Olefine 7a-7g findet sich in Tabelle 2 auf Seite 15.

Tab. 27: Physikalische Daten, Darstellungsmethoden, Ausbeuten und Literaturdaten der 1,1-Diarylolefine **7**

7	Smp(°C)	Ausb.	Darst.	Literatur	
	Sdp(°C/Torr)	(%)		Smp, Sdp	Nr.
a	119-120	47	A	120-121	93
b	142-143	44	C	143-144	93
c	73-74	33	B	74	94
d	74-75	69	B	75	95
e	75-76	46	B	77	96
f	88-90	37	C	90	96
g	85-86	19	D ^(A)	85,5	97
h	103-104	54	C	103-105	98
i	60-61	37	C	61	99
k	60-61	35	C ^(A)	-	99
l	130-132/0,5	33	C	190/10	100
m	96-97 /0,5	62	B	160-161/11	101
n	103-105/12	83	A	136/5	102
o	133-134/12	63	A	135-136/13	103
p	159-160/12	66	A	164/16	96
q	89-90	75	A	91	96
r	64-65	41	D	66-66,5	92
s	175-176	32	- ^(A)	175-176,5	104

(A) Die Vorstufen für die Olefinsynthesen waren mit Ausnahme von 7g und 7k käuflich, 7s konnte nicht über eine Grignard- oder Wittigreaktion dargestellt werden; die Synthesen sind im folgenden beschrieben.

Das Keton 9g (Smp. 121°C) wurde durch Umsetzung von 4-Nitrobenzoylchlorid mit Aluminiumchlorid und Anisol in 1,2-Dichlorethan erhalten (Lit. 105). Die Umsetzung nach Syntheseweg D führte zu 7g.

4-Bromtoluol- α,α,α - d_3 wurde nach Lit. 106 dargestellt (Sdp. 68-69°C/12 Torr; Lit.: 110°C/83 Torr). 4-Brombenzoesäuremethylester (4-Brombenzoylchlorid + Methanol) wurde mit $LiAlD_4$ in Tetrahydrofuran zum 4-Brombenzyl- α,α - d_2 -alkohol umgesetzt. Diesen machte man mit Phosphortribromid zum 4-(Brommethyl- d_2)-brombenzol, das mit $LiAlD_4$ in THF zum 4-Bromtoluol- α,α,α - d_3 umgesetzt wurde. Eine Weiterverarbeitung analog Lit. 99 (Methode C) lieferte 7k.

7s wurde erhalten, indem man 1,1-Diphenylethylen 7-q in Methanol mit Wasserstoff und fünf Gewichtsprozent Palladium auf Kohle als Katalysator zum Ethan hydrierte und dieses nach Lit. 104 mit einer Mischung aus rauchender Salpetersäure und Wasser bei -15°C nitrierte. Das entstandene 1,1-Bis-(4-nitrophenyl)-ethan wurde mit N-Brom-succinimid und Dibenzoylperoxid in Tetrachlorkohlenstoff und anschließender Behandlung mit Pyridin zum Ethylen umgesetzt.

9.3.2. 1-Anisylolefine 13

In der folgenden Tabelle 28 sind die Ethylene 13 mit ihren Schmelz- bzw. Siedepunkten, sowie den entsprechenden Werten aus der Literatur aufgeführt.

Eine Auflistung der Olefine 13a-g findet sich in Tabelle 3 auf Seite 16.

Tab. 28: Physikalische Daten, Darstellungsmethoden, Ausbeuten und Literaturdaten der 1-Anisylolefine 13

13	Smp(°C)	Ausb.	Darst.	Literatur	
	Sdp(°C/Torr)	(%)		Smp, Sdp	Nr.
a	138-140/12	58	D	-	107
b	132-134/12	41	-(A)	81-83/1,0	108
c	32-33	45	D	33	109
d	-	-	-(B)	90-91/13	110
e	115-117/12	52	-(C)	118-130/13	111
f	99-100/0,005	57	D-(D)	-	-
g	122-124/12	55	-(E)	87-89/0,15	112

(A) 13b wurde durch Umsetzung von 4-Methoxyacetophenon und Lithiumdiisopropylamid mit Chlortrimethylsilan hergestellt (Lit. 108, 118).

(B) 4-Methoxystyrol 13d war käuflich (Janssen) und wurde ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

- (C) Das α -Chlor-4-methoxystyrol 13a wurde nach Lit. 111 aus 4-Methoxyacetophenon und Phosphorpentachlorid synthetisiert.
- (D) Das 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(2-thienyl)-ethylen 13f ist literaturunbekannt und wurde nach Methode D aus 2-(4-Methoxybenzoyl)-thiophen und Methyltriphenylphosphoniumbromid hergestellt. Nach Destillation der farblosen Flüssigkeit im Hochvakuum wurde 13f analysenrein erhalten.
- (E) 13g stellten wir durch Umsetzung von ortho-Ameisensäuremethylester mit 4-Methoxyacetophenon her (Lit. 112).

13f: $C_{13}H_{12}OS$ (216,30) Gef.: C 72,67% H 5,89% S 15,09%
Ber.: C 72,19% H 5,59% S 14,82%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3,75 (s, 3H, OCH_3); 5,11 (s, 1H, CH_2);
5,43 (s, 1H, CH_2); 6,73-7,34 (m, 7
arom. H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 55,03 (q); 112,40 (t); 113,49 (d);
124,85 (d); 126,21 (d); 127,12 (d);
129,33 (d); 133,42 (s); 142,75 (s);
145,05 (s); 159,53 (s);

MS (70 eV): m/e = 217 ($M^+ + 1$, 17%); 216 (M^+ , 100%); 202
(10%); 201 (47%); 185 (15%); 171
(11%);

IR ($NaCl$): 2956 m; 2931 m; 1606 s; 1510 s; 1463
m; 1288 m; 1249 s; 1226 m; 1177 s;
1034 m; 836 s; 699 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 255 ($\lg \epsilon$ = 4,13) nm; 275 (3,97) nm;

9.3.3. Olefine 14-21

In Tabelle 29 sind die übrigen, in dieser Arbeit eingesetzten Olefine mit ihren physikalischen Daten, ihrer Herstellung und ihren Literaturdaten beschrieben.

Eine Zuordnung der Nummern zu den entsprechenden Verbindungen ermöglicht Tabelle 4 auf Seite 16.

Tab. 29: Physikalische Daten, Darstellungsmethoden, Ausbeuten und Literaturdaten der Olefine 14-21

Nr	Smp(°C)	Ausb.	Darst.	Literatur	
	Sdp(°C/Torr)	(%)		Smp, Sdp	Nr.
14	118-119	48	D	119	113
15	67-68	53	A	67-68	114
16	45-46/0,03	65	D	-	115
17	132-134/760	56	D	133/758	116
18	90-91/12	44	D	38-42/0,3	117
19	90-92/12	35	-(A)	89-91/12	118
20	62-63	39	A(B)	61-65	98
21	100-101	68	A(B)	101	119

(A) 19 wurde durch Reaktion von Acetophenon mit Triethylamin und Chlortrimethylsilan (Lit. 118) hergestellt.

(B) Die Olefine 20 und 21 wurden nach Methode A dargestellt, wobei statt Methyljodid, Benzylchlorid (bei 20) bzw. Ethylbromid (bei 21) eingesetzt wurde.

9.4. Photooxidationen

9.4.1. Photooxygenierung der 1,1-Diarylethylene 7

Die Photooxygenierung der Olefine 7a, 7b, 7d und 7e ist in Lit. 31 ausführlich beschrieben

Die Photooxidation der übrigen untersuchten 1,1-Diarylolefine 7c und 7f-7s ist in alphabetischer Form im folgenden aufgeführt.

Photooxygenierung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(4-methylphenyl)-ethylen 7c

1 12 g (5 mmol) 7c wurden in 200 ml MeCN/DCA unter O₂ 1 Stunde belichtet, wobei 2,5 mmol Sauerstoff aufgenommen wurden. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen und das zurückgebliebene gelbe Öl mit etwa 50 ml CH₂Cl₂/MeOH (1:5) aufgeköcht. Beim Abkühlen fiel ein gelbliches Pulver aus, das nach dem Auswaschen mit Methanol 940 mg (78%) 3,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-3,6-bis-(4-methylphenyl)-1,2-dioxan 8c ergab. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol besaß es einen Schmelzpunkt von 188-192°C. Die breiten Signale im ¹H-NMR-Spektrum weisen auf ein cis/trans-Gemisch hin; auf eine Isolierung der beiden Isomere wurde verzichtet.

C₃₂H₃₂O₄ (480,60)

Gef.:	C	80,20%	H	6,60%
Ber.:	C	79,97%	H	6,71%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,28 (s, breit, 6H, CH₃); 2,48 (s, breit, 4H, CH₂-CH₂); 3,71 (s, breit, 6H, OCH₃); 6,66-7,18 (m, 16 arom. H);

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20,99 (q); 30,77 (m); 55,09 (q); 85,57 (s); 113,43 (d); 126,76 (d); 128,15 (d); 128,79 (d); 135,54 (s); 136,72 (s); 140,51 (s); 158,65 (s);

MS (70 eV): m/e = 480 (M^+ , <1%); 464 ($\text{M}^+ - \text{O}$, <1%); 462 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, <1%); 448 ($\text{M}^+ - \text{O}_2$, 2%); 237 (17%); 227 (13%); 226 (47%); 211 (17%); 209 (10%); 135 (100%); 124 (47%); 119 (37%); 109 (46%);

IR (KBr): 2955 m; 1610 m; 1512 s; 1510 s; 1253 s; 1180 s; 1036 m; 829 m; 812 s;

UV (CHCl_3): λ_{max} = 268 (lg ϵ = 3,60) nm; 274 (3,61) nm; 281 (3,49) nm, Schulter;

Aus der Belichtungslösung wurde nach Abtrennung des Dioxans wenig 4-Methoxy-4'-Methylbenzophenon 9c (Smp. 90°C) isoliert (Lit. 120, Smp. 90-91°C).

Photooxygenierung von 1,1-Bis-(2-methoxyphenyl)-ethylen 7f

Bei der Photooxidation von 1,20 g (5 mmol) 7f in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff fiel nach etwa 30 Minuten ein farbloser Niederschlag von 3,3,6,6-Tetra-(2-methoxyphenyl)-1,2-dioxan 8f aus. Um das Olefin vollständig umzusetzen, wurde noch weitere 30 Minuten belichtet. Während dieser Zeit hatte die Lösung etwa 2,5 mmol O_2 aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde auf ca. 30 ml eingeeengt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Auf diese Weise fielen 1,01 g (79%) Dioxan 8f an. Es wurde aus Tetrahydrofuran/Ethanol umkristallisiert; Schmelzpunkt: 216-217°C

$C_{32}H_{32}O_8$ (512,61)

Gef.: C 75,02% H 6,21%

Ber.: C 74,98% H 6,29%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,78 (s, 4H, CH_2-CH_2); 3,40 (s, 12H, OCH_3); 6,69-7,71 (m, 16 arom. H);

MS (18 eV): m/e = 512 (M^+ , <1%); 494 (M^+-H_2O , 1%); 480 (M^+-O_2 , 1%); 378 (7%); 256 (2%); 242 (3%); 240 (6%); 135 (8%); 125 (12%); 124 (100%); 109 (38%), 72 (17%)

IR (KBr): 2935 m; 2833 m; 1598 m; 1583 m; 1492 s; 1490 s; 1435 m; 1291 m; 1253 s; 1028 m; 752 s;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 274 (lg ϵ = 3,94) nm; 278 (3,97) nm, Schulter;

Aus der Belichtungslösung wurde nach dem Absaugen des Dioxans eine geringe Menge 2,2'-Dimethoxybenzophenon 9f gefunden. Es besaß einen Schmelzpunkt von 103-104°C (Lit. 121, Smp. 104°C).

Photooxygenierung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-ethylen 7g

1,27 g (5 mmol) 7g wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 2 Stunden belichtet, wobei etwa 2,5 mmol O_2 aufgenommen wurden. Die Belichtungslösung wurde am Rotationsverdampfer einrotiert und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß 90% 3,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-3,6-bis-(4-nitrophenyl)-1,2-dioxan 8g und 10% 4-Methoxy-4'-nitrobenzophenon 9g entstanden sind. 8g lag als cis/trans-Gemisch im Verhältnis 1:1 vor. Nach Aufkochen des Produktgemisches mit 50 ml CH_2Cl_2 /MeOH (1:5) erhielt man beim Abkühlen 1,03 g (76%) Dioxan 8g als

Isomerengemisch (1:1), das sich nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol (1:5) bei 189-191°C zersetzte. Auf eine Isolierung der beiden Isomeren wurde verzichtet.

$C_{30}H_{26}O_6N_2$ (542,55)

Gef.: C 66,41% H 4,83%

Ber.: C 66,42% H 4,84%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,59 (m, 4H, CH_2-CH_2); 3,71 (s, 3H, OCH_3); 3,76 (s, 3H, OCH_3); 6,68-8,26 (m, 16 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 542 (M^+ , fehlt); 526 (M^+-O , 2%); 508 ($M^+-H_2O_2$, 1%); 418 (10%); 269 (20%); 258 (35%); 257 (52%); 255 (30%); 150 (22%); 135 (100%); 124 (30%); 109 (33%);

IR (KBr): 1608 m; 1514 s; 1348 s; 1255 s; 1181 m; 1034 w; 999 w; 853 m; 828 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 271 (lg ϵ = 4,36) nm;

Das 4-Methoxy-4'-nitrobenzophenon 2g wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer bekannten Probe (vgl.: Kap. 9.3.1.) identifiziert.

Photooxygenierung von 1,1-Bis-(4-phenoxyphenyl)-ethylen 7h

Nach etwa 25-minütiger Belichtung von 1,82 g (5 mmol) 7h in 200 ml MeCN/DCA hatte die Lösung ungefähr 2,5 mmol O_2 aufgenommen, und es war ein farbloser Niederschlag aus 3,3,6,6,-Tetra-(4-phenoxyphenyl)-1,2-dioxan 8h ausgefallen. Am Rotationsverdampfer wurde das Lösungsmittel auf ca. 30 ml eingeeengt, und

das mit DCA leicht verunreinigte Dioxan wurde mit Methanol gewaschen. So wurden 1,64 g (86%) Dioxan 8h gewonnen, dessen Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/Ethanol bei 168-170°C lag.

$C_{12}H_{10}O_6$ (760,89)

Gef.: C 81,97% H 5,47%

Ber.: C 82,08% H 5,30%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,52 (s, 4H, CH_2-CH_2); 6,83-7,34 (m, 36 arom. H);

MS (18 eV): m/e = 760 (M^+ , <1%); 744 (M^+-O , 4%); 726 (8%); 574 (13%); 378 (14%); 377 (19%); 366 (61%); 365 (10%); 198 (11%); 197 (40%); 187 (19%); 186 (100%);

IR (KBr): 1583 s; 1507 s; 1505 s; 1490 s; 1241 s; 1170 m; 871 m; 754 m; 693 m;

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 238 (lg ϵ = 3,70) nm

4,4'-Diphenoxybenzophenon 9h konnte nach dem Abtrennen des Dioxans aus der Belichtungslösung isoliert werden. Es besaß einen Schmelzpunkt von 147°C (Lit. 122, Smp. 147°C).

Photooxygenierung von 1,1-Bis-(4-methylphenyl)-ethylen 7i

Die Belichtung von 1,04 g (5 mmol) 7i in 200 ml einer O_2 -gesättigten MeCN/DCA-Lösung lieferte nach etwa 60 Minuten und einem Sauerstoffverbrauch von 2,5 mmol das 3,3,6,6-Tetra-(4-methylphenyl)-1,2-dioxan 8i als farblosen Niederschlag. Nach dem Einrotieren des Lösungsmittels auf ca. 30 ml wurde der

Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Ausbeute: 875 mg (78%). Der Schmelzpunkt von 8i betrug nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol 212-213°C.

$C_{22}H_{22}O_2$ (448,61)

Gef.: C 85,44% H 6,98%

Ber.: C 85,68% H 7,19%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,25 (s, 12H, CH_3); 2,49 (s, 4H, CH_2 - CH_2); 6,95-7,20 (m, 16 arom. H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 20,99 (q); 30,65 (m); 85,63 (s); 126,67 (d); 128,79 (d); 136,69 (s); 140,54 (s);

MS (18 eV): m/e = 448 (M^+ , 1%); 432 (M^+-O , <1%); 430 (M^+-H_2O , <1%); 418 (6%); 416 (M^+-O_2 , 16%); 211 (20%); 210 (97%); 209 (25%); 208 (97%); 195 (32%); 120 (20%); 119 (100%); 108 (38%); 107 (22%); 91 (20%);

IR (KBr): 3026 m; 2964 s; 2940 s; 2920 s; 1511 s; 1448 m; 1188 m; 1074 m; 1000 s; 814 s; 789 s; 555 s;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 264 (lg ϵ = 3,34) nm; 273 (3,74) nm;

Nach Absaugen des Dioxans wurden aus der Belichtungslösung einige Milligramm 4,4'-Dimethylbenzophenon 9i als farblose Kristalle erhalten. Sie schmolzen bei 94-95°C (Lit. 123, Smp. 95°C).

Photooxygenierung von 1,1-Bis-(4-methyl-d₃-phenyl)-ethylen 7k

Die Photooxygenierung von 214 mg (1,0 mmol) 7k in 20 ml MeCN/DCA unter O₂ war nach 30 Minuten und einem Sauerstoffverbrauch von 0,5 mmol beendet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur auf etwa 5 ml eingeeengt, um das bereits teilweise ausgefallene 3,3,6,6-Tetra-(4-methyl-d₃-phenyl)-1,2-dioxan 8k vollständig zu fällen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Ausbeute 170 mg (74%); der Schmelzpunkt betrug nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol 212-213°C.

C₃₂H₂₀D₁₂O₂ (460,68) Gef.: C 83,67% H 4,58% D 4,94%
Ber.: C 83,43% H 4,38% D 5,24%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,50 (s, breit, 4H, CH₂-CH₂); 7,08 (s, breit, 16 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 460 (M⁺, 5%); 428 (M⁺-O₂, 42%); 350 (2%); 244 (2%); 227 (7%); 226 (3%); 216 (31%); 215 (26%); 214 (100%); 198 (18%); 122 (92%); 94 (57%);

IR (KBr): 3027 m; 2965 m; 2129 m; 1700 m; 1512 s;
1409 m; 1188 m; 1070 m; 1000 s; 887 s;
793 m; 781 m; 698 s;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 264 (lg ε = 3,27) nm; 273 (3,12) nm;

Das 4,4'-Dimethyl-d₃-benzophenon 9k wurde nicht isoliert, sondern wurde anhand eines ¹H-NMR-Spektrums durch Vergleich mit den Signalen der aromatischen Protonen von 4,4'-Dimethylbenzophenon 9i identifiziert.

Photooxygenierung von 1,1-Bis-(3-methoxyphenyl)-ethylen 71

3,6 g (15 mmol) 71 wurden in 200 ml O₂-gesättigtem Acetonitril mit DCA unter Sauerstoff 4 Stunden photooxidiert. Dabei wurden etwa 15 mmol O₂ verbraucht. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Produktmischung zeigte, daß etwa 50% 3,3'-Di-methoxybenzophenon 91 und circa 25% 4,4-Bis-(3-methoxyphenyl)-7-methoxy-3,4-dihydronaphthalin-1(2H)-on 121 entstanden sind. Daneben waren im ¹H-NMR-Spektrum noch einige kleine Signale zu sehen, die nicht näher untersucht wurden.

Zur Isolierung von 91 und 121 wurde nach Abziehen des Lösungsmittels das ölige Produktgemisch über eine gekühlte, 60 cm lange Kieselgelsäule mit Toluol/Chloroform (9:1) chromatographiert. Dabei wurden etwa 1 g (28%) 91 und 380 mg (13%) Tetralon 121 isoliert. Das Keton 91 besaß einen Siedepunkt von 122-125°C/0,5 Torr (Lit. 124, Sdp. 195-196°C/11 Torr). 121 wurde aus Methanol umkristallisiert und schmolz bei 109-110°C. Außerdem wurden noch wenige Milligramm einer farblosen Verbindung isoliert, die bei 213-215°C schmolz und ¹H-NMR- sowie massenspektroskopisch als Dioxan 81 identifiziert wurde.

Dioxan 81:

C₂₂H₂₂O₆ (512,61)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,51 (s, 4H, CH₂-CH₂); 3,69 (s, 12H, OCH₃); 6,62-7,25 (m, 16 arom. H);

MS (18 eV): m/e = 512 (M⁺, 11%); 496 (M⁺-O, 6%); 480 (M⁺-O₂, 2%); 478 (M⁺-H₂O₂, 2%); 242 (100%); 240 (28%); 211 (8%); 135 (86%); 124 (31%); 107 (15%);

Tetralon 121:

$C_{26}H_{24}O_4$ (388,47)

Gef.: C 77,15% H 6,07%

Ber.: C 77,30% H 6,23%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,48 und 2,86 (vt, 4H, CH_2-CH_2 , $\psi J=6Hz$, weitere Feinstruktur ist erkennbar); 3,65 (s, 6H, OCH_3); 3,80 (s, 3H, OCH_3); 6,50-7,20 (m, 10 arom. H); 7,50 (d, $J=3Hz$, 1 arom. H);

MS (20 ev): m/e = 388 (M^+ , 10%); 360 ($M^+-C_2H_4$, 3%); 281 ($M^+-C_7H_7O$, 4%); 92 (100%); 91 (93%);

IR (KBr): 2938 w; 1681 s; 1606 s; 1582 s; 1487 s; 1424 m; 1318 m; 1247 s; 1235 s; 1045 s; 779 m; 703 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 255 ($lg \epsilon$ = 4,01) nm; 281 (3,71) nm; 323 (3,60) nm;

Photooxygenierung von 1-(4-Methylphenyl)-1-phenylethylen 7m

0,97 g (5 mmol) 7m wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff photooxidiert. Während der 90-minütigen Belichtung wurden 2,5 mmol O_2 verbraucht. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde ein gelbes Öl erhalten, das 1H -NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das Produktgemisch setzte sich aus 90% 3,6-Bis-(4-methylphenyl)-3,6-diphenyl-1,2-dioxan 8m (cis/trans-Gemisch) und 10% 4-Methylbenzophenon 9m zusammen. Das Öl wurde in $CH_2Cl_2/MeOH$ (1:5) aufgekocht und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Dabei fielen 790 mg (75%) sehr sauberes Dioxan 8m aus. Nach dem Waschen mit Methanol besaß es einen Schmelzpunkt von 165-177°C. Beim Umkristallisieren aus Essig-

ester/Ethanol wurden zwei verschiedene Kristallformen erhalten: schöne farblose Quader vom Schmelzpunkt 188-190°C (vermutlich trans-Isomeres) und kleine farblose Kristalle mit dem Schmelzpunkt 171-172°C (vermutlich cis-Isomeres). Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie ist wegen der breiten Signale keine Unterscheidung der beiden Isomere möglich, die IR- und UV-Spektren sind identisch.

C₃₀H₂₆O₂ (420,56)

Gef.: C 85,60% H 6,52%

Ber.: C 85,68% H 6,71%

cis/trans-Gemisch: Smp.: 165-177°C

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,25 (s, breit, 6H, CH₃); 2,51 (s, breit, 4H, CH₂-CH₂); 7,06-7,21 (m, 18 arom. H.);

MS (70 eV): m/e = 420 (M⁺, 2%); 404 (M⁺-O, <1%); 402 (M⁺-H₂O, <1%); 388 (M⁺-O₂, 25%); 327 (2%); 313 (6%); 207 (12%); 197 (22%); 196 (42%); 195 (18%); 194 (69%); 181 (13%); 119 (100%); 109 (38%); 107 (40%); 105 (61%), 91 (64%);

IR (KBr): 2965 m; 1700 s; 1492 m; 1446 s; 1003 m; 945 m; 815 s; 754 s; 697 s;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 258 (lg ε = 3,53) nm; 264 (3,50) nm;

trans-Isomeres: Smp.: 188-190°C

cis-Isomeres: Smp.: 171-172°C

Nach Absaugen des Dioxans wurde aus der Belichtungslösung wenig 4-Methylbenzophenon 9m (Smp. 58-60°C) isoliert (Lit. 125, Smp. 59-60°C).

Photooxygenierung von 1-(2,4-Dimethylphenyl)-1-phenylethylen Zn

1,04 g (5 mmol) Zn wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff eine Stunde belichtet (O₂-Aufnahme 2,5 mmol). Dabei begann nach etwa 30 Minuten ein farbloser Niederschlag auszufallen. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des abgasaugten Pulvers gegen Ende der Belichtung ergab 390 mg 3,6-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-3,6-diphenyl-1,2-dioxan 8n (trans/cis = 95:5, Schmelzpunkt 208-210°C). Dabei wurde dem Isomeren mit dem höheren Schmelzpunkt die trans-Form zugeordnet. Die verbliebene Belichtungslösung wurde mit CH₂Cl₂/MeOH aufgeköcht. Beim Abkühlen fielen weitere 75 mg 8n (trans/cis = 80:20, Schmelzpunkt 196-203°C) aus. Nach mehreren Tagen im Kühlschrank wurden schließlich aus der methanolischen Lösung 295 mg 8n (trans/cis = 5:95, Schmelzpunkt 135-138°C) isoliert. Die Gesamtausbeute an 8n belief sich auf 760 mg (68%); der Schmelzpunkt des trans-Isomeren (Pulver) betrug nach Umkristallisieren aus Essigester-Ethanol 213-214°C; die cis-Verbindung (Nadeln) wurde aus Methanol umkristallisiert; Schmelzpunkt 128-130°C.

C₂₂H₂₂O₂ (448,61)

Gef.: C 85,77% H 7,09%

Ber.: C 85,67% H 7,19%

cis/trans-Gemisch:

MS (70 eV): m/e = 448 (M⁺, 4%); 430 (M⁺-H₂O, 3%); 416 (M⁺-O₂, 8%); 414 (5%); 327 (7%); 238 (7%); 221 (34%); 210 (31%); 209 (74%); 208 (100%); 195 (26%); 194 (22%); 193 (75%); 133 (60%); 105 (60%);

IR (KBr):

2966 m; 2926 m; 1447 s; 956 m; 814 m;
755 s; 699 s;

UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 253$ ($\lg \epsilon = 3,06$) nm; 260 (3,11) nm,
Schulter; 265 (3,15) nm; 277 (2,87) nm;

trans-Isomeres: (farbloses Pulver) Smp.: 213-214°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,01$ (s, 6H, CH_3); 2,33 (s, 6H, CH_3);
2,60 (s, breit, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6,84-7,18
(m, 14 arom. H); 7,48 (d, $J=9\text{Hz}$, 2 arom.
H);

cis-Isomeres: (farblose Nadeln) Smp.: 128-130°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,01$ (s, 6H, CH_3); 2,23 (s, 6H, CH_3);
2,50-2,64 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6,77-7,25
(m, 16 arom. H);

2,4-Dimethylbenzophenon 2n wurde nach Abtrennen des Dioxans aus
der methanolischen Lösung isoliert und konnte durch Vergleich
der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identi-
fiziert werden.

Photooxygenierung von 1,1-Diphenylethylen 7-q

3,6 mg (20 μmol) 7-q wurden in 200 ml MeCN/DCA unter O_2 4
Stunden belichtet, wobei nach etwa 1 Stunde ein dichter,
farbloser Niederschlag auszufallen begann. Nach 2 Stunden wurde
die Belichtung kurz unterbrochen und der Niederschlag, sauberes
3,3,6,6-Tetraphenyldioxan 8-q, wurde abgesaugt. Nach weiterer
2-stündiger Photooxidation des Filtrats engte man das
Lösungsmittel am Rotationsverdampfer auf etwa 50 ml ein und
saugte den farblosen Niederschlag erneut ab. Die Gesamtausbeute
an Dioxan 8-q betrug 670 mg (17%). Nach mehrmaligem
Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran schmolz 8-q bei 247-248°C
unter Zersetzung (vgl. Lit. 31).

Dioxan 8-q:

$C_{26}H_{24}O_2$ (392,50)

Gef.: C 85,74% H 6,09%

Ber.: C 85,68% H 6,16%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,55 (s, 4H, CH_2-CH_2); 7,20 (m, 20 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 392 (M^+ , 2%); 376 (M^+-O , 1%); 360 (M^+-O_2 , 13%); 210 (10%); 193 (16%); 183 (14%); 182 (37%); 181 (25%); 180 (100%); 105 (98%);

IR (KBr): 3085 m; 3058 m; 1492 s; 1448 s; 1215 m; 1063 m; 1006 s; 1001 m; 913 m; 769 s; 749 s; 695 s; 582 s;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 251 (lg ϵ = 3,52) nm; 258 (3,61) nm; 263 (3,43) nm, Schulter;

Die Belichtungslösung wurde nach Abtrennen des Dioxans 8-q einrotiert, und das ölige Produktgemisch wurde über eine gekühlte Kieselgelsäule mit Benzol eluiert. Dabei wurden 75 mg (2%) des 1,1,2,2-Tetraphenylcyclobutans 11-q und 90 mg (3%) 4,4-Diphenyl-3,4-dihydronaphthalin-1(2H)-on 12-q isoliert. 11-q wurde aus Methanol umkristallisiert und besaß einen Schmelzpunkt von 111-112°C.

Cyclobutan 11-q:

$C_{26}H_{24}$ (360,50)

Gef.: C 93,14% H 6,62%

Ber.: C 93,29% H 6,71%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,17$ (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6,93 (m, 20 arom. H);

MS (20 eV): $m/e = 360$ (M^+ , <1%); 180 ($\frac{1}{2}\text{M}^+$, 100%); 179 (38%); 178 (27%); 165 (35%);

IR (KBr): 3084 w; 2949 w; 1599 m; 1494 s; 1442 s; 1036 m; 778 m; 766 s; 710 s; 610 m;

UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 260$ ($\lg \epsilon = 3,24$) nm; 266 (3,22) nm, Schulter; 273 (3,03) nm, Schulter;

12-o schmolz nach dem Umkristallisieren aus Ethanol bei 184-185°C und wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit Lit. 147 identifiziert.

Tetralon 12-o:

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$	(298,39)	Gef.:	C 88,53	H 5,99
		Ber.:	C 88,56%	H 6,08%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,49$ (t, $J=6\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 2,96 (t, $J=6\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6,64-6,75 (m, 1 arom. H); 6,91-7,39 (m, 12 arom. H); 8,02-8,14 (m, 1 arom. H);

MS (70 eV): $m/e = 298$ (M^+ , 100%); 270 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 67%); 241 (16%); 221 (32%); 207 (12%); 193 (10%); 165 (15%); 109 (14%);

IR (KBr): 3058 m; 1681 s; 1594 s; 1497 s; 1446 s; 1331 s; 1285 s; 1240 m; 1212 m; 766 s; 762 s; 732 m; 702 s; 556 m;

UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 252$ ($\lg \epsilon = 4,07$) nm; 293 (3,41) nm; 300 (3,39) nm, Schulter;

Photooxygenierung von 1-(4-Chlorphenyl)-1-phenylethylen 7p

1,07 g (5 mmol) 7p wurden in einer O₂-gesättigten MeCN/DCA-Lösung 4 Stunden belichtet, wobei die Lösung etwa 5 mmol Sauerstoff aufnahm. Das Acetonitril wurde am Rotationsverdampfer abrotiert, und der ölige Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Als Hauptprodukte wurden das 4-Chlorbenzophenon 9p (ca. 50%) und das 3,6-Bis-(4-chlorphenyl)-3,6-diphenyl-1,2-dioxan 8p (etwa 25%) gefunden. Außerdem entstanden ein 1,2-Bis-(4-chlorphenyl)-1,2-diphenylcyclobutan 11p und zwei Tetralonderivate 12p in einer Ausbeute von ca. 10%. Zusätzlich fanden sich noch einige kleine Signale, die keiner Verbindung zugeordnet werden konnten.

Das ölige Produktgemisch wurde mit 50 ml CH₂Cl₂/MeOH (1:5) aufgekocht und über Nacht im Kühlschrank bei 5°C aufbewahrt. Dabei fielen 130 mg (11%) Dioxan 8p mit einem Schmelzpunkt von 190-193°C aus. Durch Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol wurde der Schmelzpunkt nur geringfügig verändert: 191-194°C. Die breiten Signale im ¹H-NMR-Spektrum und der unscharfe Schmelzpunkt weisen auf ein cis/trans-Gemisch hin.

Dioxan 8p:

C ₂₀ H ₂₂ O ₂ Cl ₂ (461,39)	Gef.:	C 73,00%	H 4,79%
	Ber.:	C 72,89%	H 4,81%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,50 (s, breit, 4H, CH₂-CH₂); 7,19 (s, breit, 18 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 462 (M⁺+2, <0,1%); 460 (M⁺, 0,1%); 444 (M⁺+2-H₂O, <1%); 442 (M⁺-H₂O, <1%); 430 (M⁺+2-O₂, <1%); 428 (M⁺-O₂, 1%); 426 (M⁺-H₂O₂, 1%); 244 (2%); 227 (2%); 216 (56%); 214 (17%); 181 (18%); 139 (77%); 105 (100%); 77 (47%);

Nach dem Abtrennen des Dioxans 8p wurde die Mutterlauge zur Trockne einrotiert, in 30 ml Methanol aufgenommen und zwei Tage im Eisfach bei -10°C aufbewahrt. Dabei fielen etwa 400 mg 4-Chlorbenzophenon 9p mit einem Schmelzpunkt von $74-76^{\circ}\text{C}$ (Lit. 126, Smp.: $75-77^{\circ}\text{C}$) aus. 9p wurde zusätzlich durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert.

Bei einer Wiederholung der Photooxygenierung von 7p wurde das ölige Produktgemisch mit einer kühlbaren, 60 cm langen Säule, über Kieselgel mit 10-30% Chloroform in Benzol chromatographiert. Dabei konnten neben 8p und 9p das Cyclobutan 11p und zwei Tetralonderivate 12p isoliert werden. 11p konnte nur mittels Massenspektroskopie aus CH_2Cl_2 und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Vergleich mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Cyclobutan-derivates 11q identifiziert werden, da es beim Versuch der Kristallisation in 2 Moleküle 7p zerfiel.

Cyclobutan 11p: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$ (429,40)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,08$ (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6,59-7,58 (m, 18 arom. H.);

MS (18 eV): $m/e = 430$ ($\text{M}^+ + 2$, 1%); 428 (M^+ , 2%); 351 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 13%); 317 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, 17%); 216 ($\frac{1}{2}\text{M}^+ + 2$, 33%); 215 (15%); 214 ($\frac{1}{2}\text{M}^+$, 100%); 139 (42%); 105 (67%); 77 (54%);

12p kristallisierte nach mehreren Tagen im Eisfach bei -10°C aus einer methanolischen Lösung in farblosen Quadern, bestand aber aus einem Gemisch von 4-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3,4-dihydronaphthalin-1(2H)-on 12p^a und 6-Chlor-4-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-3,4-dihydronaphthalin-1(2H)-on 12p^b, wie massenspektroskopisch gezeigt werden konnte. Die Mischkristalle

hatten einen Schmelzpunkt von 144-148°C. Eine Trennung der beiden Verbindungen gelang nicht.

Tetralon 12p: (Gemisch aus 12p^a und 12p^b)

12p^a: $C_{22}H_{17}OCl$ (332,83)

12p^b: $C_{22}H_{16}OCl_2$ (367,28)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,48 und 2,92 (A,A', E,E'-System, ψ t, 4H, CH₂-CH₂, ψ J=6Hz, weitere Feinstruktur erkennbar); 6,68 (m, 1 arom. H); 6,85-7,40 (m, 11 arom. H); 8,06 (m, 1 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 334 (M^{a+}+2, 33%); 332 (M^{a+}, 100%); 306 (M^{a+}+2-C₂H₄, 25%); 304 (M^{a+}-C₂H₄, 81%); 269 (58%); 255 (30%); 241 (37%); 240 (41%); 221 (26%); 207 (15%); 165 (19%); 134 (26%); 119 (44%);

370 (M^{b+}+4, 1%); 368 (M^{b+}+2, 5%); 366 (M^{b+}, 8%); 342 (M^{b+}+4-C₂H₄, <1%); 340 (M^{b+}+2-C₂H₄, 4%); 338 (M^{b+}-C₂H₄, 6%);

Photooxygenierung von 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-ethylen 7q

1,25 g (5 mmol) 7q wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 12 Stunden belichtet. Dabei nahm die Lösung etwa 5 mmol O₂ auf. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur abgezogen. Die Untersuchung des gelblichen Öls mit ¹H-NMR-Spektroskopie ergab ca. 20% 3,3,6,6-Tetra-(4-chlorphenyl)-1,2-dioxan 8q, etwa 10% 1,1,2,2-Tetra-(4-chlorphenyl)-cyclobutan 11q und als Hauptprodukt 70% 4,4'-Dichlorbenzophenon 9q. Das

Produktgemisch wurde mit Essigester/Ethanol (1:5) aufgeköcht. Beim Abkühlen fielen 130 mg (10%) 8q aus, das aus Tetrahydrofuran/Ethanol umkristallisiert wurde und einen Schmelzpunkt von 248-250°C besaß.

Dioxan 8q:

$C_{20}H_{20}O_2Cl_4$ (530,28)

Gef.: C 63,28% H 3,90%

Ber.: C 63,42% H 3,80%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,46 (s, 4H, CH_2-CH_2); 7,19 (m, 16 arom. H);

MS (18 eV): m/e = 530 ($M^+ + 2$, 2%); 528 (M^+ , 1%); 498 ($M^+ + 2 - O_2$, 5%); 496 ($M^+ - O_2$, 4%); 252 (33%); 251 (14%); 250 (77%); 249 (11%); 248 (73%); 141 (34%); 139 (100%);

IR (KBr): 1594 m; 1492 s; 1490 s; 1095 s; 1070 m; 1014 s; 1000 s; 939 m; 819 s; 541 m; 517 m; 500 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 266 (lg ϵ = 3,24) nm; 276 (3,04) nm;

Löst man das ölige Produktgemisch mit etwas Methylenchlorid, gibt dann Methanol dazu und engt die Lösung am Rotationsverdampfer bei 0°C ein, so fällt ein farbloser Niederschlag aus 8q und 1,1,2,2-Tetra-(4-chlorphenyl)-cyclobutan aus. Schlemmt man den abgesaugten Niederschlag mehrere Male hintereinander bei Raumtemperatur mit Methanol auf, dekantiert vom Niederschlag ab, vereinigt die methanolischen Lösungen und rotiert das Lösungsmittel ab, so erhält man das Cyclobutanderivat 11q als farbloses Pulver. Nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Methanol besaß es einen Schmelzpunkt von 79-80°C.

Cyclobutan 11q:

$C_{20}H_{20}Cl_4$ (498,28)

Gef.: C 67,57% H 4,06%
Ber.: C 67,49% H 4,05%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3,08 (s, 4H, CH_2-CH_2); 6,71 (d, $J=9Hz$, 8 arom. H); 7,00 (d, $J=9Hz$, 8 arom. H);

MS (18 eV): m/e = 498 ($M^{+}+2$, 3%); 496 (M^{+} , 2%); 385 ($M^{+}-ClC_6H_4$, 15%); 384 (15%); 252 ($\frac{1}{2}M^{+}+4$, 19%); 250 ($\frac{1}{2}M^{+}+2$, 75%); 249 (15%); 248 ($\frac{1}{2}M^{+}$, 100%); 213 (26%); 178 (57%); 139 (25%); 107 (22%); 91 (67%);

IR (KBr): 1610 m; 1492 s; 1488 s; 1394 m; 1092 s; 1015 s; 1012 s; 905 s; 900 s; 846 m; 835 s; 512 m; 491 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 236 ($\lg \epsilon$ = 5,82) nm; 273 (4,79) nm; 281 (4,67) nm;

Das Keton 4.4'-Dichlorbenzophenon 9q wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert.

Photooxygenierung von 1-(4-Nitrophenyl)-1-phenylethylen 7r

Bei der Photooxygenierung von 112 mg (0,5 mmol) 7r in 20 ml DCA/MeCN unter O_2 wurden in 11-stündiger Belichtung weniger als 0,1 mmol Sauerstoff aufgenommen, wobei höchstens 5% von 7r zum 4-Nitrobenzophenon 9r umgesetzt wurden. Die Photooxidation von 112 mg (0,5 mmol) 7r unter Zusatz von 41 mg (0,5 mmol) Biphenyl (als Mediator), lieferte laut 1H -NMR-Spektrum nach sechsstündi-

ger Belichtung etwa 80% Keton 9r. Es besaß einen Schmelzpunkt von 136-138°C und wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert. Daneben tauchten im ¹H-NMR-Spektrum einige kleine Signale zwischen 2 und 5 ppm auf, die gegen Ende der Photooxygenierung größer wurden, und somit vermutlich auf überoxidaationsprodukte zurückzuführen sind. Sie wurden nicht näher untersucht.

Photooxygenierung von 1,1-Bis-(4-nitrophenyl)-ethylen 7s

Die Photooxygenierung von 68 mg (0,25 mmol) 7s in 20 ml DCA/MeCN unter O₂ (0,5 mmol 7s lösen sich nicht in 20 ml MeCN), zeigt selbst in 20 Stunden keine Sauerstoffaufnahme. Mit einer äquimolaren Menge des Mediators Biphenyl werden in 6 Stunden etwa 20%, in 30 Stunden etwa 40% von 7s zum 4,4'-Dinitrobenzophenon 9s (Smp.: 188-189°C; Lit. 127, Smp.: 189°C) umgesetzt.

9.4.2. Photooxygenierung der 1-Anisylolefine 13

Die Photooxidationsreaktionen der 1-Anisylolefine 13a-g sind im folgenden beschrieben.

Photooxygenierung von 1-Cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)-ethylen 13a

0,87 g (5 mmol) 13a wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff photooxidiert. Nach 90 Minuten war die Reaktion zu Ende (O₂-Verbrauch: 2,5 mmol). Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß 97% 3,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-3,6-dicyclopropyl-1,2-dioxan 45a neben 3% Cyclopropyl-4-methoxyphenylketon 46a entstanden waren. Das Dioxan 45a lag als cis/trans-Gemisch (1:2) vor, wobei dem Isomeren mit dem höheren Schmelzpunkt die trans-Struktur zugeordnet wurde. Das ölige Produktgemisch wurde mit 50 ml Essigester/Ethanol (1:5) aufgekocht. Beim Abkühlen fielen 540 mg des trans-Isomeren von 45a aus (Smp.: 126-127°C nach Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol). Erst nach starkem Einengen des Lösungsmittels kristallisierten im Kühlschrank 230 mg 45a als cis/trans-Mischung (Gesamtausbeute: 770 mg (81%) 45a). Das cis-Isomere von 45a wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester/Ethanol (1:5) erhalten; es besaß einen Schmelzpunkt von 113-114°C.

Die Struktur von trans-45a wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (vgl.: Kap. 5.2.3.).

C₂₄H₂₈O₄ (380,52)

Gef.:	C	75,56%	H	7,23%
Ber.:	C	75,76%	H	7,42%

MS (40 eV): m/e = 380 (M⁺, 22%); 348 (M⁺-O₂, 3%); 295 (2%); 229 (2%), 187 (3%); 173 (17%), 171 (100%); 135 (30%);

IR (KBr): 2933 w; 1610 m; 1512 s; 1307 m; 1248 s; 1180 s; 1042 m; 828 m; 605 w;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 274 (lg ε = 3,44) nm; 281 (3,38) nm;

trans-Isomeres: Smp.: 126-127°C

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0,18-0,38 (m, 8H, CH₂-CH₂, cyclopropyl); 0,61-0,96 (m, 2H, CH, cyclopropyl); 1,76-2,26 (m, sym., 4H, CH₂-CH₂); 3,80 (s, 6H, OCH₃); 6,85 (d, J=9Hz, 4 arom. H); 7,32 (d, J=9Hz, 4 arom. H);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0,33 (m); 0,58 (m); 20,51 (d); 28,60 (m); 55,13 (s); 84,26 (s); 113,10 (d); 128,33 (d); 132,48 (s); 158,35 (s);

cis-Isomeres: Smp.: 113-114°C

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0-0,57 (m, 8H, CH₂-CH₂, cyclopropyl); 1,27-1,56 (m, 2H, CH, cyclopropyl); 2,00-2,40 (m, sym., 4H, CH₂-CH₂); 3,73 (s, 6H, OCH₃); 6,75 (d, J=9Hz, 4 arom. H); 7,18 (d, J=9Hz, 4 arom. H);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1,03 (m); 1,60 (m); 18,72 (d); 29,65 (m); 55,13 (q); 83,45 (s); 112,98 (d); 127,61 (d); 133,39 (s); 158,41 (s);

Cyclopropyl-4-methoxyphenylketon 46a wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer bekannten Probe identifiziert.

Photooxygenierung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-trimethylsilyloxy-ethylen 13b

1,11 g (5 mmol) 13b in 200 ml MeCN/DCA wurden 5 Stunden unter Sauerstoff photooxidiert, wobei etwa 5 mmol O₂ aufgenommen wurden. Beim Einengen des Lösungsmittels auf circa 30 ml, fielen 360 mg (47%) 4-Methoxybenzoesäure 51 als farbloser Niederschlag aus. Die Säure besaß nach dem Umkristallisieren aus Ether einen Schmelzpunkt von 183°C (Lit. 128, Smp.: 183-185°C) und wurde durch C-H-Analyse und Massenspektrum sowie zusätzlich durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert. Die restliche Belichtungslösung wurde zur Trockne einrotiert und über eine gekühlte Kieselgelsäule mit Benzol chromatographiert. Dabei isolierten wir 90 mg (12%) 4-Methoxyacetophenon 46c, das ebenfalls durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe und durch den Schmelzpunkt von 36-37°C (Lit. 36-38°C) identifiziert wurde. Außerdem wurden 125 mg (15%) 4-Methoxybenzoylcarbinol 52 gefunden. Es besaß einen Schmelzpunkt von 103-104°C (Lit. 129, Smp.: 104°C).

Carbinol 52:

C₉H₁₀O₃ (166,18)

Gef.:	C	65,10%	H	5,98%
Ber.:	C	65,05%	H	6,07%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,54 (t, J=4Hz, 1H, OH); 3,85 (s, 3H, OCH₃); 4,77 (d, J=4Hz, 2H, CH₂); 6,90 (d, J=9Hz, 2 arom. H); 7,85 (d, J=9Hz, 2 arom. H);

MS (20 eV): m/e = 166 (M^+ , 10%); 136 (13%); 135 (100%);
107 (7%);

IR (KBr): 3419 s, breit; 1682 s; 1673 s; 1604 s;
1577 m; 1512 m; 1425 m, 1250 s, 1237 s;
1185 s; 1110 s; 980 s; 836 m; 609 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 279 ($lg \epsilon$ = 4,24) nm;

Bei einer Wiederholung der Photooxidation wurde die gesamte Produktmischung zur Trockne einrotiert und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Sie bestand aus 55% 51, 25% 52 und 20% 46a.

Photooxygenierung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-ethylen 13a

Bei der Belichtung von 1,48 g (10 mmol) 13a in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff nahm die Lösung in 6 Stunden ca. 5 mmol O_2 auf. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abrotiert und das ölige Produktgemisch 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Bei der Photooxidation entstanden 85% 3,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-3,6-dimethyl-1,2-dioxan 45a (cis/trans-Gemisch = 1:1) neben etwa 10% 4-Methoxyacetophenon 46a und ungefähr 5% 1,4-Dimethyl-6-methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydronaphthalin 47.

Das ölige Produktgemisch wurde über eine 80 cm lange Kieselgelsäule mit Toluol/Chloroform (9:1) chromatographiert. Dabei wurden 885 mg (54%) Dioxan 45a (cis/trans = 1:1) isoliert (Smp.: 87-105°C). Durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester-Ethanol (1:5) konnten die beiden Isomeren von 45a getrennt werden, wobei dem Dioxan mit dem höheren Schmelzpunkt (111-112°C) die trans-Form und dem anderen Isomeren (95-96°C) die cis-Form zugeordnet wurde.

C20H24O4 (328,41)

Gef.: C 73,14% H 7,26%
Ber.: C 73,15% H 7,37%

cis/trans-Gemisch: Smp.: 87-105°C

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,23 (s, 3H, CH₃); 1,56 (s, 3H, CH₃);
1,74-2,35 (m, 4H, CH₂-CH₂); 3,71 (s, 3H, OCH₃); 3,78 (s, 3H, OCH₃); 6,67-7,38 (m, 8 arom. H);

MS (20 eV): m/e = 328 (M⁺, 16%); 312 (M⁺-O, <1%); 297 (<1%); 296 (M⁺-O₂, 1%); 205 (3%); 151 (9%); 150 (74%); 148 (29%); 135 (100%); 107 (8%);

IR (KBr): 3440 m; 2955 s; 2930 m; 1611 s; 1516 s;
1460 s; 1367 m; 1310 s; 1256 s; 1244 s;
1184 s; 1112 m; 1093 m; 1035 s; 837 s;
811 m; 625 m;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 274 (lg ε = 3,50) nm; 381 (3,43) nm;

trans-Isomeres: Smp.: 111-112°C

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,23 (s, 6H, CH₃); 1,74-2,35 (m, sym., 4H, CH₂-CH₂); 3,78 (s, 6H, OCH₃); 6,85 (d, J=9Hz, 4 arom. H); 7,36 (d, J=9Hz, 4 arom. H);

cis-Isomeres: Smp.: 95-96°C

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,56 (s, 6H, CH₃); 2,04 (s, breit, 4H, CH₂-CH₂); 3,71 (s, 6H, OCH₃); 6,74 (d, J=9Hz, 4 arom. H); 7,20 (d, J=9Hz, 4 arom. H);

Eine kleine Menge an 1,4-Dimethyl-6-methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydronaphthalin 47 kristallisierte aus Pentan im Eisfach zu schönen farblosen Quadern mit einem Schmelzpunkt von 69-70°C.

Dihydronaphthalin 47:

C₂₀H₂₂O₂ (294,39)

Gef.:	C	81,78%	H	7,64%
Ber.:	C	81,59%	H	7,53%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,58 (s, 3H, CH₃); 1,97 (d, J=2Hz, 3H, CH₃); 2,51 (m, sym., 2H, CH₂, AB-System: δ_A=2,33; δ_B=2,76; ²J_{AB}=16Hz; durch ²J_{H,H} und ⁴J_{H,H} Kopplung zu 4 Doppeldoublets aufgespalten); 3,68 (s, 3H, OCH₃); 3,70 (s, 3H, OCH₃); 5,53 (m, 1 olefin. H, CH); 6,51-6,73 (m, 4 arom. H); 7,00-7,24 (m, 3 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 294 (M⁺, 100%); 279 (M⁺-CH₃, 61%); 264 (M⁺-2CH₃, 10%); 249 (M⁺-3CH₃, 5%); 186 (15%); 173 (17%); 147 (15%); 135 (44%); 121 (27%);

IR (KBr): 2966 m; 2935 m; 1608 m; 1510 s; 1488 m; 1031 m; 1243 s; 1227 s; 1187 m; 1036 s; 831 m;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 275 (lg ε = 4,12) nm;

4-Methoxyacetophenon 46c wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert.

Photooxygenierung von 4-Methoxystyrol (4-Vinylanisol) 13d

Bei der Photooxidation von 1,34 g (10 mmol) 13d in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff wurde nach circa 10 Stunden und einer O₂-Aufnahme von etwa 7 mmol die Belichtung beendet und die Reaktionslösung zur Trockne einrotiert. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktgemisches ergab 20% 3,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-dioxan 45d neben 3% Anisaldehyd 46d und 5% 1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutan 49. Als Hauptprodukt wurde die Verbindung 48, 6-Methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydronaphthalin-1(2H)-on, in einer Ausbeute von 70% ermittelt (vgl.: Kap. 4.2.1.). Zur Isolierung der einzelnen Produkte wurde das ölige Produktgemisch mit ungefähr 40 ml Methanol aufgeköcht. Nach einigen Stunden im Kühlschrank fielen 115 mg (8%) Dioxan 45d aus, das nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol (1:5) einen Schmelzpunkt von 148-149°C besaß.

Dioxan 45d:

C₁₆H₂₀O₄ (300,35)

Gef.: C 71,65% H 6,85%

Ber.: C 71,97% H 6,71%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,09-2,20 (m, 4H, CH₂-CH₂); 3,75 (s, 6H, OCH₃); 5,00-5,16 (m, 2H, CH); 6,80 (d, J=9Hz, 4 arom. H); 7,22 (d, J=9Hz, 4 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 300 (M⁺, 61%); 284 (M⁺-O, 2%); 282 (M⁺-H₂O, 15%); 177 (6%); 150 (30%); 147 (12%); 137 (10%); 136 (41%); 135 (100%); 107 (18%); 92 (20%);

IR (KBr): 2954 w; 2923 w; 1610s; 1514 s; 1442 m;
1292 m; 1250 s; 1177 m; 1052 m; 1030 s;
845 m; 597 m; 542 m;

UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ = 273 (lg ϵ = 3,55) nm; 280 (3,46) nm;

Nach Abtrennen des Dioxans wurde die methanolische Lösung zur Trockne einrotiert und über eine 80 cm lange Kieselgelsäule chromatographiert. Man begann die Elution mit einem Gemisch aus Benzol/Chloroform (9:1), verringerte nach jeweils 150 ml Lösungsmittel den Benzolgehalt um 10% und steigerte den Chloroformgehalt um denselben Betrag, bis man am Ende die Zusammensetzung Benzol/Chloroform (1:9) erhielt. Auf diese Weise konnte neben Spuren an Ausgangsolefin 13d und Dioxan 45d eine geringe Menge des Aldehyds 46d und des Cyclobutanderivats 49 isoliert werden. 46d wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit käuflichem Anisaldehyd identifiziert; 49 konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde durch Massenspektroskopie in CH₂Cl₂ und durch ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Cyclobutan 49:

C₁₀H₂₀O₂ (268,35)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,89-2,31 (m, 4H, CH₂-CH₂); 3,26-3,49 (m, 2H, CH); 3,69 (s, 6H, OCH₃); 6,70 (d, J=9Hz, 4 arom. H); 7,03 (d, J=9Hz, 4 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 268 (M⁺, 4%); 240 (M⁺-C₂H₄, 1%); 225 (2%); 135 (15%); 134 (M⁺, 100%); 119 (15%); 91 (10%);

Als Hauptprodukt wurden 650 mg (46%) des Tetralons 48 aus der Kieselgelsäule eluiert. Es wurde aus Methanol umkristallisiert; Schmelzpunkt 122-123°C.

Tetralon 48:

$C_{16}H_{16}O_3$ (282,34)

Gef.: C 76,70% H 6,29%

Ber.: C 76,57% H 6,42%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,13-2,50 (m, 2H, CH_2-CH_2); 2,51-2,71 (m, 2H, CH_2-CH_2); 3,69 (s, 3H, OCH_3); 3,74 (s, 3H, OCH_3); 4,07-4,24 (m, 1H, CH); 6,39 (d, $J=3Hz$, 1 arom. H); 6,75 (d, $J=3Hz$, 1 arom. H); 6,82-7,04 (m, 4 arom. H); 8,03 (d, $J=9Hz$, 1 arom. H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 31,99 (m); 36,47 (m); 44,86 (d); 55,25 (q); 55,31 (q); 113,19 (d); 113,64 (d); 114,01 (d); 126,52 (d); 129,46 (d); 129,58 (s); 135,48 (s); 149,08 (s); 158,38 (s); 163,68 (s); 196,85 (s);

MS (70 eV): m/e = 282 (M^+ , 100%); 281 (M^+-H , 11%); 267 (M^+-CH_3 , 29%); 265 (15%); 255 (16%); 254 (69%); 253 (13%); 251 (14%); 240 (17%); 239 (38%); 211 (47%); 168 (15%); 152 (19%); 139 (18%); 127 (14%);

IR (KBr): 3441 m; 1669 m; 1597 s; 1514 m; 1264m; 1184 w; 1122 w; 1033 w; 833 w; 668 w;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 276 ($\lg \epsilon$ = 3,24) nm;

Um die Struktur von 48 zu sichern, wurden als Derivate ein Hydrazon und die deuterierte Verbindung 50 hergestellt.

2,4-Dinitrophenylhydrazonderivat von 48:

rotbraune Nadeln

Smp.: 244-245°C (unter Zersetzung)

6-Methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydronaphthalin-1(2D)-on 50

100 mg (0,4 mmol) 48 wurden in 10 ml MeOD gelöst und zu 10 ml einer frisch hergestellten Lösung von MeOD/MeONa (aus MeOD + Natrium) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fiel das in der 2-Position deuterierte Tetralonderivat 50 als farbloses Pulver aus. Der Schmelzpunkt betrug 122-123°C.

$C_{16}H_{14}D_2O_2$ (284,35)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,13-2,52 (m, 2H, CH_2); 3,69 (s, 3H, OCH_3); 3,74 (s, 3H, OCH_3); 4,07-4,24 (m, 1H); 6,39 (d, $J=3Hz$, 1 arom. H); 6,75 (d, $J=3Hz$, 1 arom. H); 6,82-7,04 (m, 4 arom. H); 8,03 (d, $J=9Hz$, 1 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 284 (M^+ , 100%); 267 (17%); 254 (56%); 239 (22%); 211 (26%); 183 (9%); 168 (11%); 152 (12%); 139 (11%); 127 (13%);

Photooxygenierung von 1-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-ethylen 13a

1,70 g (10 mmol) 13a wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 30 Minuten photooxidiert. Die Lösung nahm dabei ca. 10 mmol O₂ auf. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde das ölige Produktgemisch ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht und die Produktverteilung bestimmt. Dabei wurden jeweils etwa 40% 4-Methoxy- α -chloracetophenon 53 und 4-Methoxybenzoylchlorid 46a gefunden. Außerdem fand man im ¹H-NMR-Spektrum circa 5% 4-Methoxyacetophenon 46c und einige kleine Signale, die nicht weiter untersucht wurden. Die ölige Produktmischung wurde über eine gekühlte Kieselgelsäule mit Benzol chromatographiert. Dabei wurden 480 mg (26%) 53, 360 mg (21%) des Säurechlorids 46a und eine geringe Menge 4-Methoxyacetophenon 46c isoliert. 46c und 46a konnten durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit käuflichen Proben identifiziert werden. 53 schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol bei 103-104°C (Lit. 138, Smp.: 104-105°C).

C ₉ H ₉ O ₂ Cl	(184, 63)	Gef.:	C	58,82%	H	4,84%
		Ber.:	C	58,54%	H	4,91%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,84 (s, 3H, OCH₃); 4,60 (s, 2H, CH₂); 6,90 (d, J=9Hz, 2 arom. H); 7,89 (d, J=9Hz, 2 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 186 (M⁺+2, 8%); 184 (M⁺, 25%); 150 (6%); 136 (12%); 135 (M⁺-CH₂Cl, 100%); 107 (7%); 92 (10%);

IR (KBr): 2940 m; 1693 s; 1599 s; 1513 s; 1397 m; 1266 s; 1225 s; 1173 s; 1022 m; 820 s; 590 s;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 282 (lg ϵ = 4,20) nm;

Photooxygenierung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(2-thienyl)-ethylen
13f

2,16 g (10 mmol) 13f wurden in 200 ml MeCN/DCA unter O₂ 5 Stunden belichtet, wobei etwa 10 mmol Sauerstoff verbraucht wurden, und sich die Belichtungslösung dunkelbraun färbte. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde das ölige Produktgemisch, soweit es löslich war, mit Chloroform auf eine gekühlte Kieselgelsäule gegeben und mit Toluol chromatographiert. Dabei wurden 210 mg (9%) 3,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-3,6-bis-(2-thienyl)-1,2-dioxan 45f isoliert. Da dieses stark mit DCA verunreinigt war, mußte 45f mehrmals aus Essigester/Ethanol fraktioniert umkristallisiert werden, bis die farblosen Kristalle in analysenreiner Form vorlagen. 45f besaß einen Schmelzpunkt von 159-161°C.

Daneben wurde eine größere Menge des Ketons 2-(4-Methoxybenzoyl)-thiophen 46f isoliert und durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert.

Der größte Teil der Produktmischung aber bestand aus polymerem Material, das sich auch mit Chloroform nicht mehr aus der Kieselgelsäule eluieren ließ, und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Dioxan 45f

C ₂₆ H ₂₄ O ₄ S ₂	(464,61)	Gef.:	C	67,30%	H	5,20%	S	13,78%
		Ber.:	C	67,22%	H	5,21%	S	13,80%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,56 (s, 4H, CH₂-CH₂); 3,78 (s, 6H, OCH₃); 6,75-6,86 (m, 8 arom. H); 7,13-7,38 (m, 6 arom. H);

MS (70eV): m/e = 464 (M⁺, <1%); 448 (M⁺-O, 1%); 432 (M⁺-O₂, 10%); 218 (67%); 216 (63%); 135 (100%);

IR (KBr): 2933 w; 1610 m; 1512 s; 1302 m; 1253 s; 1180 m; 1032 m; 825 m; 707 m;

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 230 (lg ε = 4,55) nm; 278 (3,62) nm;

Photooxygenierung von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-methoxyethylen 13g

3,30 g (20 mmol) 13g wurden in 200 ml MeCN/DCA unter O₂ 5 Stunden belichtet, wobei etwa 20 mmol Sauerstoff verbraucht wurden. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und die Produktmischung ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß als Hauptprodukte 60% 4-Methoxybenzoesäuremethylester 46g und 30% 4-Methoxyacetophenon 46c entstanden waren. Daneben fanden sich im Spektrum noch einige kleinere Signale, die von einer geringen Menge nicht identifizierter Nebenprodukte stammen.

Das ölige Produktgemisch wurde über eine Kieselgelsäule mit Toluol chromatographiert. Auf diese Weise wurden 1,6 g (49%) des Esters 46g und 600 mg (20%) an Keton 46c isoliert. Der Anissäuremethylester wurde aus Pentan umkristallisiert und schmolz bei 47-48°C (Lit. 137, Smp. 48°C).

Anissäuremethylester 46g:

C₉H₁₀O₃ (166,18)

Gef.:	C	65,23%	H	6,00%
Ber.:	C	65,05%	H	6,07%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3,80 (s, 3H, OCH_3); 3,84 (s, 3H, OCH_3);
6,84 (d, $J=9\text{Hz}$, 2 arom. H); 7,93 (d,
 $J=9\text{Hz}$, 2 arom. H);

MS (70eV): m/e = 166 (M^+ , 44%); 135 (100%); 121 (10%);
92 (10%);

IR (KBr): 2953 m; 1714 s; 1608 s; 1512 s; 1430 m;
1320 s; 1287 s; 1258 s; 1171 s; 1107 s;
1022 m; 849 m; 770 s;

UV (CHCl_3): λ_{max} = 255 ($\lg \epsilon$ = 4,37) nm;

Das Keton 46c wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe und zusätzlich durch den Schmelzpunkt von 36-37°C (Lit.: 36-38°C) identifiziert.

9.4.3. Photooxygenierung der Olefine 14-21

Photooxygenierung von 5-Methylen-5H-dibenzo(a,d)cyclohepten 14

1,02 g (5 mmol) 14 wurden in 200 ml MeCN/DCA unter O₂ 1 Stunde belichtet. Die Sauerstoffaufnahme betrug 2,5 mmol. Das Produktgemisch wurde zur Trockne einrotiert und mit CH₂Cl₂/MeOH wurde ein gelber, mit DCA verunreinigter Niederschlag gefällt. Dieser wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Toluol weitgehend vom DCA getrennt, und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol erhielt man 750 mg (68%) 3,6-Bis-(5H-dibenzo(a,d)cyclohepten-5-yl)-1,2-dioxan 54, mit einem Schmelzpunkt von 201-203°C.

C₃₂H₂₄O₂ (440,55)

Gef.: C 87,22% H 5,54%

Ber.: C 87,25% H 5,49%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,86 (s, breit, 4H, CH₂-CH₂); 6,83 (s, 4H, CH=CH); 7,09-7,98 (m, 16 arom. H);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27,87 (m); 85,63 (s); 124,15 (d); 126,34 (d); 128,27 (d); 129,27 (d); 131,42 (d); 132,12 (s); 141,12 (s);

MS (20 eV): m/e = 440 (M⁺, 16%); 424 (M⁺-O, 7%); 408 (M⁺-O₂, 5%); 207 (37%); 206 (100%); 205 (57%); 204 (33%); 191 (10%); 179 (19%); 178 (83%); 119 (23%); 117 (21%);

IR (KBr): 3066 m; 3018 m; 1485 s; 1436 m; 955 s; 800 s; 792 s; 769 m; 757 s; 623 m; 462 m;

UV (CHCl₃): $\lambda_{\max} = 291$ (lg $\epsilon = 4,43$) nm;

5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on 55 wurde, nach Abtrennen des Dioxans, aus der Belichtungslösung isoliert und durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert.

Photooxygenierung von 5-Methylen-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten 15

2.06 g (10 mmol) 15 wurden in 200 ml einer O₂-gesättigten MeCN/DCA-Lösung 5 Stunden photooxidiert, wobei etwa 15 mmol Sauerstoff verbraucht wurden. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß als Hauptprodukt das Keton 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on 57 (Dibenzosuberon) zu etwa 70% entstanden ist. Es wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert. Außerdem wurden circa 10% 3,6-Bis-(10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl)-1,2-dioxan 56 im Spektrum gefunden. Darüber hinaus waren im ¹H-NMR-Spektrum noch viele kleine Signale, die vermutlich von Überoxidationsprodukten herrühren. Dies deutete auch der hohe Sauerstoffverbrauch von 1,5 Moläquivalenten O₂ an.

Der ölige Rückstand wurde über eine gekühlte Kieselgelsäule mit Toluol/Chloroform chromatographiert. Dabei wurden 105 mg (5%) des Dioxans 56 isoliert. Die farblosen Kristalle wurden aus Essigester/Ethanol umkristallisiert und schmolzen bei 202-203°C. Außerdem wurden aus den Fraktionen der Säulenchromatographie durch Destillation, 870 mg (42%) Dibenzosuberon 57 isoliert (Sdp. 87-90°C/10⁻³ Torr; Lit.: 148°C/0,3 Torr).

$C_{12}H_{10}O_2$ (444,58)

Gef.: C 86,46% H 6,34%

Ber.: C 86,45% H 6,35%

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,64 (s, 4H, CH_2-CH_2); 3,22 (m, 8H, CH_2-CH_2); 6,93-7,80 (m, 16 arom. H);

MS (20 eV): m/e = 444 (M^+ , 2%); 428 (M^+-O , <1%); 426 (M^+-H_2O , <1%); 412 (M^+-O_2 , 24%); 209 (25%); 208 (100%); 207 (49%); 206 (86%); 180 (40%); 179 (33%); 178 (17%); 129 (11%);

IR (KBr): 3057 w; 3019 w; 1653 m; 1485 s; 1450 s; 1286 m; 998 m; 761 s; 626 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 263 (lg ϵ = 3,15) nm; 278 (2,79) nm, Schulter;

Photooxygenierung von 1-Cyclopropyl-1-(2-thienyl)ethylen 16

Die Photooxygenierung von 1,50 g (10 mmol) 16 in 200 ml MeCN/DCA unter O_2 dauerte 4 Stunden. Währenddessen wurden etwa 10 mmol Sauerstoff verbraucht. Eine 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktgemisches nach dem Abrotieren des Lösungsmittels zeigte, daß als Hauptprodukt das Cyclopropyl-2-thienylketon 58 zu etwa 50% entstanden ist. Es wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert. Eine säulenchromatographische Auftrennung der öligen Produktmischung mit Benzol/ $CHCl_3$ (9:1) erbrachte außer dem Keton 58 und wenig polymerem, braunem Pulver keine definierte Verbindung, obwohl im 1H -NMR-Spektrum 2 Singulets bei δ = 2,11 und δ = 2,28 ppm (im Verhältnis 3:2) und 2 Multipletts bei δ = 0,2-0,7 und δ = 6,8-7,1 ppm zu sehen waren.

Photooxygenierung von 1,1-Dicyclopropylethylen 17

1,08 g (10 mmol) 17 wurden in 200 ml MeCN/DCA in Gegenwart von 820 mg (10 mmol) Biphenyl 6 Stunden unter O_2 belichtet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur zur Trockne einrotiert und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß etwa 30% 3,3,6,6-Tetracyclopropyl-1,2-dioxan 59, 10% 2,2,5,5-Tetracyclopopyltetrahydrofuran 61 und als Hauptprodukt circa 60% Dicyclopropylketon 60 entstanden sind. Das Produktgemisch wurde über eine 70 cm lange Kieselgelsäule chromatographiert. Bei der Elution mit 5% Chloroform in Benzol wurde nach der Abtrennung von Biphenyl und Keton 60 ein Gemisch aus 59 und 61 erhalten. Die destillative Trennung der beiden Verbindungen ist äußerst schwierig und gelang nur bedingt. So wurde mit einer Spaltrohrdestille bei 10^{-3} Torr gearbeitet, wobei 61 bei 36-38°C überging. Da das Dioxan 59 einen Siedepunkt von 41-44°C bei 10^{-3} Torr besaß, konnten von 59 und 61 nur ein paar Tropfen saubere Substanz isoliert werden. Die Hauptmenge destillierte als Gemisch über.

Dioxan 59:
 $C_{16}H_{24}O_2$ (248,37)

Gef.:	C	77,27%	H	9,55%
Ber.:	C	77,38%	H	9,74%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,24-0,64 (m, 16H, CH_2-CH_2 , cyclopropyl); 0,78-1,13 (m, 4H, CH, cyclopropyl); 1,60 (s, 4H, CH_2-CH_2);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,55 (m); 0,82 (m); 16,14 (d); 26,96 (m); 79,54 (s);

MS (18 eV): $m/e = 248$ (M^+ , 0,1%); 232 (M^+-O , 0,1%); 215 (1%); 214 (1%); 204 (2%); 192 (15%); 191 (95%); 163 (5%); 154 (13%); 110 (49%); 109 (25%); 108 (21%); 82 (20%); 69 (100%);

IR (NaCl): 3012 s; 2937 m; 1452 m; 1430 m; 1381 m; 1021 s; 1004 m; 913 m; 898 m;

Tetrahydrofuran 61:

C_4H_8O (232,37)

Gef.: C 82,72% H 10,36%

Ber.: C 82,70% H 10,41%

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0,28-0,54$ (m, 16H, CH_2-CH_2 , cyclopropyl); 0,75-1,00 (m, 4H, CH, cyclopropyl); 1,55 (s, 4H, CH_2-CH_2);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1,03$ (m); 1,88 (m); 19,57 (d); 33,47 (m); 83,29 (s);

MS (70 eV): $m/e = 232$ (M^+ , fehlt); 214 (M^+-H_2O , 2%); 204 (1%); 192 (13%); 191 (100%); 163 (6%); 107 (43%); 79 (25%); 69 (81%);

Das Dicyclopropylketon 60 wurde durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten einer käuflichen Probe identifiziert.

Eine Wiederholung der Photooxidation mit Anisol statt Biphenyl als Mediator lieferte dieselben Produkte bei identischer Produktverteilung.

Photooxygenierung von 1-Cyclopropyl-1-phenylethylen 18

Bei der Photooxidation von 1,44 g (10 mmol) 18 in 200 ml MeCN/DCA wurden innerhalb 15 Stunden etwa 8 mmol Sauerstoff aufgenommen. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des öligen Produktgemisches (nach Abrotieren des Lösungsmittels) ließ als Hauptprodukt deutlich das Cyclopropylphenylketon 62 (etwa 50%) erkennen. Es wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer käuflichen Probe identifiziert. Eine chromatographische Auftrennung des Produktgemisches über eine Kieselgelsäule mit 5% Chloroform in Benzol sowie 5% Ether in Pentan (bei einer Wiederholung der Belichtung) lieferte neben 62 einige Milligramm zähes gelbliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Beim Versuch der Destillation im Hochvakuum zersetzte es sich unter Aufbrechen der Dreiringe zu einer polymeren Verbindung. Auf Grund seines ¹H-NMR-Spektrums und seines Massenspektrums wurde dieses Öl als 1,4-Dicyclopropyl-4-phenyl-3,4-dihydronaphthalin 63 identifiziert.

Dihydronaphthalin 63: C₂₂H₂₂ (286,42)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,22-1,70 (m, 10 H, CH und CH₂-CH₂, cyclopropyl); 2,57 (m, 2H, CH₂; AB-System; δ_A = 2,35, δ_B = 2,83; ²J_{AB}=16Hz; durch ³J_{H,H} und ⁴J_{H,H} Kopplung zu 4 Doppeldoublets aufgespalten); 5,60 (m, 1 olefin. H, CH); 6,95-7,60 (m, 9 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 286 (M⁺, 100%); 245 (M⁺-Cyclopropyl, 75%); 229 (29%); 215 (39%); 204 (M⁺-2Cyclopropyl, 36%); 167 (50%); 165 (45%); 115 (49%);

Eine Wiederholung der Photooxidation unter Zusatz von 0,82 g (10 mmol) Biphenyl als Mediator verkürzte bei gleichbleibender Produktbildung die Reaktionsdauer auf 5 Stunden.

Photooxygenierung von 1-Phenyl-1-trimethylsilyloxyethylen 19

1,92 g (10 mmol) 19 wurden in 200 ml MeCN/DCA unter O₂ 7 Stunden belichtet, wobei etwa 10 mmol Sauerstoff verbraucht wurden. Die Belichtungslösung wurde einrotiert und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, daß etwa 60% Benzoesäure 66, 20% Benzoylcarbinol 67 und 10% Acetophenon 68 entstanden sind. Daneben enthielt das Spektrum noch einige kleine Signale, die nicht weiter untersucht wurden.

Das ölige Produktgemisch wurde über eine gekühlte Kieselgelsäule mit Benzol chromatographiert. Dabei wurden 120 mg (9%) Benzoylcarbinol 67 und wenig Acetophenon 68 isoliert. Anschließend wurden aus der Säule 460 mg (38%) Benzoesäure 66 mit Ether eluiert. 67 besaß einen Schmelzpunkt von 85-86°C (Lit. 130, Smp.: 85,5-86°C).

Benzoylcarbinol 67:

C₉H₉O₂ (136,15)

Gef.:	C	70,54%	H	5,79%
Ber.:	C	70,58%	H	5,92%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,45 (t, 1H, OH, J=4Hz); 4,84 (d, 2H, CH₂, J=4Hz); 7,43-7,60 (m, 3 arom. H); 7,81-7,98 (m, 2 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 136 (M⁺, 8%); 120 (M⁺-O, 5%); 106 (8%); 105 (100%); 102 (11%);

66 und 68 wurden durch Vergleich der Schmelzpunkte und der spektroskopischen Daten mit käuflichen Proben charakterisiert.

Photooxygenierung von 1,1-Bis-(4-methoxyphenyl)-2-phenylethylen
20

158 mg (0,5 mmol) 20 wurden in 20 ml MeCN/DCA unter O₂ 20 Stunden photooxidiert. Obwohl die Lösung dabei etwa 0,75 mmol Sauerstoff verbrauchte, setzten sich nur circa 60% von 20 um. Wie eine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Gemisches nach Einrotieren des Lösungsmittels weiter zeigte, entstand als Hauptprodukt mindestens 50% 4,4'-Dimethoxybenzophenon 2b. Außerdem wurden circa 20% Benzaldehyd 69 gefunden. Das im aromatischen Bereich äußerst linienreiche ¹H-NMR-Spektrum läßt auf Überoxidationsprodukte schließen. Die beiden Verbindungen 2b und 69 wurden durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten mit käuflichen Proben identifiziert.

Photooxygenierung von 1,1-Bis-(4-methoxyphenyl)-2-methylethylen
21

1,27 g (5,0 mmol) 21 mußten in 200 ml MeCN/DCA unter O₂ 10 Stunden belichtet werden, bis alles Olefin verbraucht war. Dabei nahm die Lösung etwa 10 mmol Sauerstoff auf. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und das ölige Produktgemisch wurde ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei fand man als eindeutiges Hauptprodukt 4,4'-Dimethoxybenzophenon 2b (>50%). Daneben entstand laut Spektrum wohl eine Reihe von weiteren Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

9.5. Darstellung der "gemischten" Dioxane ABO_2

9.5.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zwei Olefine A und B wurden zusammen in den jeweils angegebenen Mengen in 200 ml Sauerstoff-gesättigtem Acetonitril in Gegenwart von DCA (2×10^{-4} Mol/l) solange belichtet, bis mindestens eine Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt war. Um das Ende der Reaktion zu bestimmen, wurden in bestimmten Abständen aus der Belichtungslösung 3 ml-Proben entnommen, die man nach Abrotieren des Lösungsmittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersuchte. Bei beendeter Reaktion wurde das Produktgemisch am Rotationsverdampfer vom Acetonitril befreit. Anschließend wurde es in der Regel mit möglichst wenig Toluol oder Chloroform auf eine etwa 80 cm lange Kieselgelsäule aufgetragen. Durch Elution mit Toluol wurden zwanzig bis dreißig Fraktionen zu je 100 ml erhalten, die wiederum einrotiert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wurden. Fraktionen gleichen Inhalts wurden vereinigt und mit Methanol aufgeköcht, wobei oftmals die entsprechenden Dioxane als gelber, mit DCA verunreinigter Niederschlag ausfielen. Auf diese Weise wurden die Peroxide A_2O_2 in den ersten Fraktionen und B_2O_2 in den letzten Fraktionen angereichert. Dazwischen fand man das "gemischte" Dioxan ABO_2 , das je nach Fraktion unterschiedlich stark mit A_2O_2 oder B_2O_2 verunreinigt war. Deshalb wurden die Fraktionen, die das Peroxid ABO_2 enthielten ein zweites Mal mit Toluol chromatographiert, wie oben beschrieben aufgearbeitet, und wenn nötig durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol, Ethanol oder Essigester/Ethanol vom letzten Rest der beiden anderen Dioxane befreit.

Durch die äußerst aufwendige Trennung der Produkte entstanden relativ große Ausbeuteverluste. Die Prozentangaben der

gefundenen Dioxane beziehen sich auf die Mengen der eingesetzten Ethylene. Dabei wurde berücksichtigt, daß aus einem Molekül A bzw. B nur je ein halbes Molekül A_2O_2 bzw. B_2O_2 entsteht, daß aber ein Molekül ABO_2 gebildet werden kann.

Im folgenden sind Darstellung und physikalische Daten der "gemischten" Dioxane ABO_2 aufgeführt. Die bei der Photooxygenierung gefundenen Dioxane A_2O_2 bzw. B_2O_2 , sowie die Charakterisierung der entsprechenden Ketone sind in Kap. 9.4. bereits ausführlich beschrieben.

9.5.2. Photooxygenierung zweier unterschiedlicher Olefine

3-Cyclopropyl-3,6,6-tris-(4-methoxyphenyl)-1,2-dioxan 71

0,87 g (5 mmol) 1-Cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)-ethylen 13a und 1,20 g (5 mmol) 1,1-Bis-(4-methoxyphenyl)-ethylen 7b wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 2,5 Stunden belichtet. Eine säulenchromatographische Auftrennung der Produktmischung lieferte 275 mg (29%) Dioxan 45a, 410 mg (32%) Dioxan 8b und 690 mg (31%) Dioxan 71, das aus Methanol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 114-115°C besaß. Daneben wurden noch geringe Mengen der Ketone 9b und 46a isoliert.

$C_{26}H_{30}O_5$ (446,55)

Gef.: C 75,14% H 6,77%

Ber.: C 75,31% H 6,77%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = -0,10-0,39 (m, 4H, CH_2-CH_2 , cyclopropyl); 0,73-0,99 (m, 1H, CH, cyclopropyl); 1,80-2,55 (m, 4H, CH_2-CH_2); 3,63 (s, 3H, OCH_3); 3,80 (s, 6H, OCH_3); 6,50-6,95 (m, 8 arom. H); 7,20-7,48 (m, 4 arom. H)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,53$ (m), $0,71$ (m); $20,33$ (d); $29,15$ (m); $30,39$ (m); $55,11$ (q); $55,17$ (q); $84,49$ (s); $85,27$ (s); $113,14$ (d); $113,23$ (d); $113,53$ (d); $127,77$ (d); $128,40$ (d); $128,50$ (d); $132,25$ (s); $134,52$ (s); $136,92$ (s); $158,36$ (s); $158,42$ (s); $158,75$ (s);

MS (70 eV): $m/e = 447$ ($\text{M}^+ + 1$, 6%); 446 (M^+ , 20%); 414 ($\text{M}^+ - \text{O}_2$, 2%); 323 (15%); 240 (100%); 174 (14%); 135 (66%); 124 (14%); 109 (12%);

IR (KBr): 2958 m; 2935 m; 1610 s; 1512 s; 1465 m; 1304 m; 1252 s; 1178 s; 1035 s; 832 s; 609 m;

UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 273$ (lg $\epsilon = 3,67$) nm;

3-Cyclopropyl-3,6-bis-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methylphenyl)-1,2-dioxan 72

$0,87$ g (5 mmol) 1-Cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)-ethylen 13a und $1,12$ g (5 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(4-methylphenyl)-ethylen 7c wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 2 Stunden belichtet. Mittels Säulenchromatographie wurden 240 mg (25%) Dioxan 45a, 340 mg (28%) Dioxan 8c und 600 mg (28%) Dioxan 72 isoliert. Allerdings war 72 geringfügig mit 8c verunreinigt. Erst durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol konnte 72 sauber erhalten werden. Das Z/E-Isomerengemisch besaß einen Schmelzpunkt von $93-98^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (430,55)

Gef.:	C	78,04%	H	7,00%
Ber.:	C	78,11%	H	7,02%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0,10-0,40 (m, 4H, CH₂-CH₂, cyclopropyl); 0,74-1,01 (m, 1H, CH, cyclopropyl); 1,95-2,63 (m, 7H, CH₃, CH₂-CH₂); 3,63 (s, 3H, OCH₃); 3,80 (s, 3H, OCH₃); 6,50-6,93 (m, 6 arom. H); 7,09-7,45 (m, 6 arom. H);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0,55 (m); 0,73 (m); 20,32 (d); 21,11 (q); 30,32 (m); 30,86 (m); 55,22 (q); 84,51 (s); 85,45 (s); 113,19 (d); 113,58 (d); 127,21 (d); 127,76 (d); 128,64 (d); 128,88 (d); 132,33 (d); 136,39 (s); 136,85 (s); 139,54 (s); 158,41 (s); 158,77 (s);

MS (70 eV): m/e = 430 (M⁺, 3%); 398 (M⁺-O₂, 2%); 226 (13%); 225 (13%); 224 (63%); 176 (22%); 174 (20%); 135 (100%); 119 (17%);

IR (KBr): 2956 m; 1610 s; 1512 s; 1465 m; 1452 m; 1304 m; 1251 s; 1180 s; 1035 s; 829 s; 813 s; 608 m;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 268 (lg ε = 3,49) nm, Schulter; 274 (3,53) nm; 281 (3,44) nm;

Von den Ketonen 2c und 46a konnte jeweils eine kleine Menge isoliert werden.

3-Cyclopropyl-3,6-bis-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,2-dioxan 73

0,87 g (5 mmol) 1-Cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)-ethylen 13a und 1,05 g (5 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylethylen 7d wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 45 Minuten

belichtet. Die chromatographische Auftrennung des Produktgemisches erbrachte 255 mg (27%) Dioxan 45a, 350 mg (31%) Dioxan 8d und 560 mg (27%) Dioxan 73, das jedoch noch etwas mit 8d verunreinigt war. Nach einer erneuten säulenchromatographischen Reinigung wurde ein Z/E-Isomerengemisch von 73 erhalten, das aus Ethanol umkristallisiert bei 113-119°C schmolz.

$C_{27}H_{28}O_4$ (416,52) Gef.: C 77,58% H 6,77%
 Ber.: C 77,86% H 6,78%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = -0,10-0,40 (m, 4H, CH_2-CH_2 , cyclopropyl); 0,74-1,01 (m, 1H, CH, cyclopropyl); 1,99-2,54 (m, 4H, CH_2-CH_2); 3,65/3,80 (s, 6H, OCH_3); 6,53-7,59 (m, 13 arom. H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,93 (m); 1,09 (m); 20,66 (d); 29,52 (m); 30,72 (m); 55,61 (q); 85,09 (s); 85,81 (s); 113,57 (d); 114,01 (d); 126,60 (d); 127,31 (d); 128,38 (d); 128,85 (d); 132,54 (s); 134,83 (s); 145,25 (s); 158,81 (s); 158,90 (s);

MS (20 eV): m/e = 416 (M^+ , 9%); 384 (M^+-O_2 , 6%); 293 (6%); 210 (83%); 174 (100%); 135 (92%); 124 (15%); 109 (10%); 105 (11%);

IR (KBr): 2959 w; 1653 m; 1610 m; 1512 s; 1506 m; 1252 s; 1180 m; 1034 m; 829 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 274 (lg ϵ = 3,50) nm; 280 (3,44) nm;

Das Keton 46a wurde 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

3,3,6-Tris-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,2-dioxan 74

1,20 g (5 mmol) 1,1-Bis-(4-methoxyphenyl)-ethylen 7b und 1,05 g (5 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylethylen 7d wurden in 200 ml MeCN/DCA unter O₂ 2 Stunden photooxidiert. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und die Produktmischung mit Toluol chromatographiert. Dabei wurden 420 mg (33%) Dioxan 8b, 340 mg (30%) Dioxan 8d und 570 mg (24%) Dioxan 74 isoliert. 74 wurde aus Essigester/Ethanol umkristallisiert und schmolz bei 161-162°C

C₂₁H₂₀O₅ (482,58)

Gef.: C 76,92% H 6,35%

Ber.: C 77,15% H 6,26%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,47 (s, breit, 4H, CH₂-CH₂); 3,72 (s, 3H, OCH₃); 3,74 (s, 6H, OCH₃); 6,68-7,23 (m, 17 arom. H);

MS (15 eV): m/e = 482 (M⁺, 1%); 466 (M⁺-O, 1%); 450 (M⁺-O₂, 1%); 358 (10%); 253 (10%); 135 (17%); 124 (100%); 109 (96%);

IR (KBr): 2957 s; 2935 s; 2832 m; 1610 s; 1582 s; 1514 s; 1463 s; 1253 s; 1177 s; 1033 s; 997 s; 825 s; 702 s; 565 s;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 275 (lg ε = 3,72) nm; 282 (3,63) nm, Schulter;

Bei der Photooxidation entstand auch eine kleine Menge des Ketons 9b.

3,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-6,6-bis-(4-methylphenyl)-1,2-dioxan
75

1,20 g (5 mmol) 1,1-Bis-(4-methoxyphenyl)-ethylen **7b** und 1,05 g (5 mmol) 1,1-Bis-(4-methylphenyl)-ethylen **7i** wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 2 Stunden belichtet, wobei die Dioxane **8b**, **8i** und **75** gegen Ende der Photooxidation teilweise ausfielen. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt, und mit Benzol chromatographiert. Die restliche Belichtungslösung wurde einrotiert und ebenfalls mittels Säulenchromatographie aufgetrennt. Dabei wurden insgesamt 350 mg (27%) **8b**, 360 mg (32%) **8i** und 550 mg (23%) **75** isoliert. **75** wurde aus Essigester/Ethanol umkristallisiert und schmolz bei 181-182°C. Neben den Peroxiden wurden noch geringe Mengen der Ketone **9b** und **9i** gefunden.

$C_{22}H_{22}O_4$ (480,61)

Gef.: C 79,79% H 6,54%

Ber.: C 79,97% H 6,71%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2,27 (s, 6H, CH_3); 2,48 (s, breit, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 3,73 (s, 6H, OCH_3); 6,66-7,16 (m, 16 arom. H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21,05 (q); 30,73 (m); 30,86 (m); 55,19 (q); 85,54 (s); 85,69 (s); 113,49 (d); 126,76 (d); 128,24 (d); 128,82 (d); 135,60 (s); 136,79 (s); 140,48 (s); 158,71 (s);

MS (20 eV): m/e = 480 (M^+ , <1%); 464 ($\text{M}^+ - \text{O}$, 1%); 448 ($\text{M}^+ - \text{O}_2$, 1%); 243 (10%); 242 (57%); 240 (23%); 211 (29%); 210 (100%); 208 (50%); 195 (26%); 135 (39%); 119 (76%);

IR (KBr): 2956 m; 2935 m; 1610 s; 1512 s; 1463 m;
1452 m; 1304 m; 1253 s; 1177 s; 1070 m;
1035 s; 998 s; 825 s; 810 s; 608 m;

UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ = 275 (lg ϵ = 3,61) nm; 281 (3,46) nm,
Schulter;

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs wurden 1,20 g (5 mmol) 7b und 3,15 g (15 mmol) 7i (7b/7i = 1:3) unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben 3 Stunden photooxidiert und aufgearbeitet. Es wurden 290 mg (23%) 8b, 930 mg (14%) 8i und 650 mg (27%) 75 isoliert.

3-(4-Chlorphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-6,6-bis-(2-methoxyphenyl)-1,2-dioxan 76

1,22 g (5 mmol) 1-(4-Chlorphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-ethylen 7a und 1,20 g (5 mmol) 1,1-Bis-(2-methoxyphenyl)-ethylen 7f wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 4 Stunden belichtet. Das Produktgemisch wurde nach Abrotieren des Lösungsmittels über eine Kieselgelsäule mit Toluol chromatographiert. Dabei wurden 610 mg (47%) Dioxan 8a als Z/E-Isomerengemisch und 680 mg (26%) 76 isoliert. Anschließend wurden mit Chloroform 430 mg (34%) Dioxan 8f aus der Säule eluiert. 76 wurde aus Essigester/Ethanol umkristallisiert und besaß einen Schmelzpunkt von 152-153°C. Daneben wurden geringe Mengen der Ketone 9a und 9f gefunden.

C₃₁H₂₉O₅Cl (517,02)

Gef.: C 71,83% H 5,70%

Ber.: C 72,02% H 5,65%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2,38-2,54 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 2,79-2,96 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 3,39 (s, 3H, 2- OCH_3); 3,45 (s, 3H, 2- OCH_3); 3,70 (s, 3H, 4- OCH_3); 6,65-7,66 (m, 16 arom. H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 27,31 (m); 31,30 (m); 55,10 (q); 55,53 (q); 85,31 (s); 85,84 (s); 112,45 (d); 112,66 (d); 113,39 (d); 119,99 (d); 128,09 (d); 128,45 (d); 128,58 (d); 129,45 (d); 130,21 (d); 130,61 (d); 130,73 (s); 132,61 (s); 135,65 (s); 142,64 (s); 157,23 (s); 157,42 (s); 158,70 (s);

MS (15 eV): m/e = 518 ($\text{M}^+ + 2$, 0,5%); 516 (M^+ , 1%); 500 ($\text{M}^+ + 2 - \text{H}_2\text{O}$, 0,5%); 498 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1%); 394 (11%); 393 (13%); 392 (24%); 248 (13%); 246 (35%); 242 (30%); 240 (23%); 225 (12%); 211 (10%); 135 (66%); 124 (100%); 121 (12%);

IR (KBr): 2935 m; 2833 m; 1610 m; 1599 m; 1585 m; 1512 s; 1490 s; 1463 m; 1253 s; 1178 m; 1031 m; 1015 m; 828 m; 755 m;

UV (CHCl_3): λ_{max} = 276 ($\lg \epsilon$ = 3,85) nm; 281 (3,84) nm, Schulter;

3-Cyclopropyl-3,6-bis-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-1,2-dioxan 77

0,87 g (5 mmol) 1-Cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)-ethylen 13a und 1,27 g (5 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-ethylen 7g wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 2 Stunden belichtet. Das Produktgemisch konnte auch nach drei säulenchromatographischen Läufen nicht vollständig getrennt werden. Nach einer aufwendigen fraktionierten Kristallisation aus Essigester/Ethanol wurden schließlich 390 mg (41%) Dioxan 45a, 650 mg (48%) Dioxan 8g und 30 mg (1%) des Dioxans 77 isoliert. Es wurde aus Ethanol umkristallisiert und besaß einen Schmelzbereich von 103-113°C, was auf ein Z/E-Isomerengemisch hindeutet.

$C_{27}H_{27}NO_6$ (461,52)

Gef.: C 70,53% H 6,05%

Ber.: C 70,26% H 5,89%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = -0,10-0,40 (m, 4H, CH_2-CH_2 , cyclopropyl); 0,65-0,96 (m, 1H, CH, cyclopropyl); 1,83-2,55 (m, 4H, CH_2-CH_2); 3,66 (s, 3H, OCH_3); 3,81 (s, 3H, OCH_3); 6,58-6,98 (m, 6 arom. H); 7,35 (d, $J=9$ Hz, 2 arom. H); 7,73 (d, $J=9$ Hz, 2 arom. H); 8,24 (d, $J=9$ Hz, 2 arom. H);

MS (30 eV): m/e = 461 (M^+ , 0,1%); 429 (M^+-O_2 , 0,5%); 257 (4%); 176 (47%); 136 (11%); 135 (100%);

IR (KBr): 2958 m; 2932 m; 1616 s; 1521 s; 1465 m; 1348 s; 1253 s; 1181 m; 1036 m; 830 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 274 ($\lg \epsilon$ = 4,15) nm; 280 (4,12) nm;

Außerdem konnten die Ketone 9g und 46a isoliert werden.

3,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-6,6-diphenyl-1,2-dioxan 7a

1,20 g (5 mmol) 1,1-Bis-(4-methoxyphenyl)-ethylen 7b und 4,50 g (25 mmol) 1,1-Diphenylethylen 7-q wurden in 200 ml MeCN/DCA unter O₂ 2 Stunden belichtet. Da zu diesem Zeitpunkt das Olefin 7b vollständig verbraucht war, wurde die Photooxidation abgebrochen, das Lösungsmittel abrotiert und die ölige Mischung mit Toluol chromatographiert. Dabei wurden etwa 2 Gramm nicht umgesetztes Ethylen 7-q zurückgewonnen und 330 mg (7%) Dioxan 8-q, sowie 420 mg (33%) Dioxan 8b isoliert. Nach einem zweiten säulenchromatographischen Lauf erhielt man 875 mg (39%) des "gemischten" Dioxans 7a, das nach Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol einen Schmelzpunkt von 144-146°C besaß.

C₃₀H₂₈O₄ (452,55)

Gef.: C 79,76% H 6,15%

Ber.: C 79,62% H 6,24%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,50 (s, 4H, CH₂-CH₂); 3,74 (s, 6H, OCH₃); 6,70-7,20 (m, 18 arom. H);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30,77 (m); 30,86 (m); 55,13 (q); 85,66 (s); 85,84 (s); 113,49 (d); 126,79 (d); 127,24 (d); 128,15 (d); 135,36 (s); 143,24 (s);

MS (70 eV): m/e = 452 (M⁺, 0,5%); 436 (M⁺-O, 1%); 434 (M⁺-H₂O, 0,5%); 420 (M⁺-O₂, 1%); 418 (M⁺-H₂O₂, 3%); 242 (35%); 240 (35%); 211 (14%); 183 (25%); 182 (92%); 181 (37%); 180 (65%); 179 (41%); 178 (30%); 165 (45%); 135 (96%); 124 (67%); 109 (65%); 106 (30%); 105 (100%);

IR (KBr): 2958 w; 1610 s; 1512 s; 1492 m; 1449 m;
1253 s; 1178 s; 1035 m; 1002 m; 829 m;
701 m;

UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ = 265 (lg ϵ = 3,53) nm. Schulter; 275
(3,56) nm; 282 (3,46) nm;

Neben den drei Dioxanen wurden relativ viel Benzophenon 9-a, eine kleine Menge 4,4'-Dimethoxybenzophenon 9b und wenig 4,4-Diphenyl-3,4-dihydronaphtalin-1(2H)-on 12-a isoliert. 12-a schmolz nach Umkristallisieren aus Ethanol bei 184-185°C und wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit Lit. 133 identifiziert.

3,3-Bis-(2-methoxyphenyl)-6,6-diphenyl-1,2-dioxan 7g

1,20 g (5 mmol) 1,1-Bis-(2-methoxyphenyl)-ethylen 7f und 4,50 g (25 mmol) 1,1-Diphenylethylen 7-a wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 4 Stunden belichtet. Die Produktmischung wurde nach Abrotieren des Lösungsmittels mit Toluol über Kieselgel chromatographiert. Dabei wurden 720 mg (15%) Dioxan 8-a, 280 mg (22%) Dioxan 8f und 1,0 g (44%) "gemischtes" Dioxan 7g isoliert. 7g besaß aus Methanol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 162-163°C.

C₃₀H₂₆O₄ (452,55)

Gef.: C 79,79% H 6,36%

Ber.: C 79,62% H 6,23%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,48-2,63 (m, 2H, CH₂-CH₂); 2,83-3,00
(m, 2H, CH₂-CH₂); 3,43 (s, 6H, OCH₃);
6,68-7,58 (m, 18 arom. H);

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 27,47 (m); 31,35 (m); 55,52 (q); 85,84 (s); 112,58 (d); 119,97 (d); 126,73 (d); 126,88 (d); 127,94 (d); 128,36 (d); 129,79 (d); 130,97 (s); 143,99 (s); 157,35 (s);

MS (18 eV): m/e = 452 (M^+ , 8%); 434 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1%); 420 ($\text{M}^+ - \text{O}_2$, 2%); 328 (13%); 240 (90%); 225 (37%); 211 (12%); 182 (60%); 135 (100%); 124 (80%); 121 (25%); 109 (58%); 105 (92%);

IR (KBr): 2937 w; 1598 m; 1491 s; 1463 m; 1449 m; 1290 m; 1251 s; 1029 m; 755 s; 701 m;

UV (CHCl_3): λ_{max} = 278 ($\lg \epsilon$ = 3,67) nm;

Außerdem wurden 75 mg 4,4-Diphenyl-1-tetralon 12-q und eine relativ große Menge Benzophenon 9-q gefunden.

3,3-Bis-(4-chlorphenyl)-6,6-bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-dioxan 8q

1,20 g (5 mmol) 1,1-Bis-(4-methoxyphenyl)-ethylen 7b und 6,23 g (25 mmol) 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-ethylen 7q wurden in 200 ml MeCN/DCA unter O_2 1 Stunde photooxidiert. Da eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Belichtungslösung kein Olefin 7b mehr erkennen ließ, wurde sie einrotiert, und man chromatographierte das Produktgemisch über eine Kieselgelsäule. Dabei wurden als Hauptprodukt 950 mg (74%) des symmetrischen Dioxans 8b und etwa 5 g Olefin 7q isoliert. Neben einer größeren Menge Keton 9q wurde nur wenig Dioxan 8q und Keton 9b gefunden. Vom Dioxan 8q konnten etwa 110 mg (4%) isoliert werden. Es wurde mehrmals aus Ethanol umkristallisiert und schmolz in analysenreinem Zustand bei 168-169°C.

$C_{30}H_{26}O_4Cl_2$ (521,44)

Gef.: C 69,10% H 5,03%
Ber.: C 69,10% H 5,15%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,46 (s, 4H, CH_2-CH_2); 3,74 (s, 6H, OCH_3); 6,70-7,18 (m, 16 arom. H);

MS (18 eV): m/e = 522 ($M^+ + 2$, 0,5%); 520 (M^+ , 1%); 504 ($M^+ - O$, 0,5%); 502 ($M^+ - H_2O$, 1%); 488 ($M^+ - O_2$, 1%); 486 ($M^+ - H_2O_2$, 1%); 396 (7%); 246 (36%); 244 (25%); 150 (14%); 135 100%; 124 (11%);

IR (KBr): 2958 w; 2838 w; 1610 m; 1512 s; 1492 m; 1253 s; 1178 s; 1095 m; 1035 m; 1014 m; 998 m; 827 s; 598 w;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 271 (lg ϵ = 3,63) nm;

3,3-Bis-(4-chlorophenyl)-6,6-bis-(4-phenoxyphenyl)-1,2-dioxan **81**

1,82 g (5 mmol) 1,1-Bis-(4-phenoxyphenyl)-ethylen **7h** und 3,74 g (15 mmol) 1,1-Bis-(4-chlorophenyl)-ethylen **7q** wurden 1 Stunde in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff belichtet. Da zu diesem Zeitpunkt **7h** bereits völlig verbraucht war (1H -NMR), wurde das als farbloser Niederschlag ausgefallene Dioxan **8h** (940 mg) abgesaugt. Eine anschließende Auftrennung des übrigen Produktgemisches mittels Säulenchromatographie, nach dem Einrotieren der Belichtungslösung, lieferte eine große Menge an nicht umgesetztem Olefin **7q**, 110 mg Dioxan **8h** (Gesamtausbeute an **8h**: 1,05 g (55%)) und 280 mg (9%) Dioxan **81**, das jedoch geringfügig mit dem Peroxid **8q** verunreinigt war. Eine weitere chromatographische Reinigung und wiederholtes Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol ergab **81** in analysenreiner Form mit einem Schmelzpunkt von 134-135°C.

$C_{40}H_{30}O_4Cl_2$ (645,58)

Gef.: C 74,39% H 4,83%
Ber.: C 74,42% H 4,68%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,47 (s, 4H, CH_2-CH_2); 6,77-7,42 (m, 26 arom. H);

MS (20 eV): m/e = 646 ($M^+ + 2$, 0,1%); 644 (M^+ , 0,5%); 628 ($M^+ - O$, 0,5%); 367 (16%); 366 (38%); 252 (42%); 250 (88%); 248 (43%); 215 (21%); 213 (13%); 197 (14%); 186 (33%); 178 (21%); 141 (38%); 140 (13%); 139 (100%); 128 (11%);

IR (KBr): 3039 w; 1610 m; 1589 s; 1505 s; 1490 s;
1241 s; 1203 m; 1170 m; 1096 m; 1015 m;
870 m; 828 m; 753 m; 693 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 276 (lg ϵ = 3,71) nm, Schulter;

Bei dieser Photooxidation entstand neben Spuren des Ketons 9h viel Keton 9q.

3,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-6-phenyl-1,2-dioxan 82

1,05 g (5 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylethylen 7d und 0,74 g (5 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)-1-methylethylen 13c wurden in 200 ml MeCN/DCA unter Sauerstoff 1 Stunde photooxidiert. Da 7d vollständig umgesetzt war (1H -NMR), wurde die Belichtungslösung einrotiert und mit Toluol über Kieselgel chromatographiert. Dabei wurden etwa 400 mg des Olefins 13c zurückerhalten und 660 mg (58%) Dioxan 8d isoliert; vom Peroxid 45c wurden etwa 70 mg (9%) gefunden. Vom "gemischten" Dioxan 82 dagegen konnten nur 25 mg (1%) isoliert werden. Es wurde aus Ethanol umkristallisiert und schmolz bei 129-130°C.

C26H26O4 (390,48)

Gef.: C 76,68% H 6,65%

Ber.: C 76,90% H 6,71%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta =$ 1,41 (s, breit, 3H, CH_3); 1,78-2,50 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 3,80 (s, 6H, OCH_3); 6,75-7,45 (m, 13 arom. H);

MS (18 eV): $m/e =$ 390 (M^+ , 0,1%); 375 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 0,5%); 372 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1%); 358 ($\text{M}^+ - \text{O}_2$, 1%); 267 (9%); 266 (8%); 223 (28%); 212 (29%); 210 (50%); 150 (22%); 148 (20%); 135 (100%); 124 (13%); 105 (13%);

9.6. Tetrahydrofurane

Durch Reduktion der 1,2-Dioxane mit Zinkpulver zum Diol und anschließender Abspaltung von Wasser erhielt man 2,2,5,5-tetra-substituierte Tetrahydrofurane in guten Ausbeuten.

9.6.1. Allgemeine Vorschrift

1,0 mmol der 1,2-Dioxane wurden in 20 ml Acetessigester und 20 ml Eisessig mit 1 mmol Zinkpulver 48 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend gab man zur Reaktionslösung 50 ml Wasser, extrahierte das Produkt wegen der schlechten Löslichkeit mehrere Male mit Acetessigester und wusch die Extrakte nacheinander mit Wasser. 1-molarer Natronlauge und wieder mit Wasser. Dann trocknete man die Lösung mit MgSO_4 , zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und kristallisierte den Rückstand aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel um.

9.6.2. 2,2,5,5-tetrasubstituierte Tetrahydrofurane 83

2,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-2,5-bis-(4-methylphenyl)-tetrahydrofuran 83c

Die Reduktion von 480 mg (1,0 mmol) 8c lieferte nach Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol 355 mg (76%) 83c. Die Verbindung besaß einen Schmelzpunkt von 149-151°C.

$C_{12}H_{12}O_3$ (464,60)

Gef.: C 82,95% H 6,92%

Ber.: C 82,73% H 6,94%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,24 (s, 6H, CH_3); 2,55 (s, 4H, CH_2 -
 CH_2); 3,71 (s, 6H, OCH_3); 6,66-7,34 (m, 16 arom. H);

MS (20 eV): m/e = 465 (M^++1 , 18%); 464 (M^+ , 60%); 373 (M^+ -
 C_7H_7 , 100%); 357 (20%); 238 (40%); 224 (56%); 223 (32%); 198 (21%); 135 (22%);

IR (KBr): 3024 m; 2982 m; 2847 m; 1508 s; 1452 m;
1182 m; 1054 s; 1007 s; 821 s; 806 s;
732 s; 572 m; 532 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 260 (lg ϵ = 3,18) nm; 265 (3,26) nm; 274 (3,16) nm;

2,2,5,5-Tetra-(4-methylphenyl)-tetrahydrofuran 83i

Aus 448 mg (1,0 mmol) 8i erhielt man nach der allgemeinen
Vorschrift 360 mg (83%) 83i. Das Tetrahydrofuran wurde aus
Essigester/Ethanol umkristallisiert und hatte einen Schmelz-
punkt von 206-207°C.

$C_{22}H_{22}O$ (432,61)

Gef.: C 88,87% H 7,37%

Ber.: C 88,85% H 7,46%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,24 (s, 12H, CH_3); 2,57 (s, 4H, CH_2 -
 CH_2); 6,98 (d, 8 arom. H, $J=9Hz$); 7,26 (d, 8 arom. H, $J=9Hz$);

MS (70 eV): m/e = 432 (M^+ , 12%); 341 ($M^+ - C_7H_7$, 100%); 250 (22%); 222 (15%); 208 (95%); 207 (46%); 182 (22%); 119 (71%); 91 (31%);

IR (KBr): 3023 m; 2982 m; 2947 m; 1508 s; 1452 m; 1184 m; 1054 s; 1008 s; 821 s; 806 s; 781 m; 732 m; 572 m; 532 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 259 ($lg \epsilon$ = 3,18) nm, Schulter; 265 (3,25) nm; 273 (3,14) nm;

2,5-Bis-(4-methylphenyl)-2,5-diphenyltetrahydrofuran 83m

420 mg (1,0 mmol) 8m wurden in der üblichen Weise zum Tetrahydrofuran 83m umgesetzt. Die Ausbeute betrug 290 mg (72%). Die Verbindung wurde aus Ethanol umkristallisiert und besaß einen Schmelzpunkt von 131-134°C. Die verbreiterten Signale im 1H -NMR-Spektrum deuten auf ein cis/trans-Isomerengemisch hin.

$C_{30}H_{28}O$	(404,56)	Gef.:	C	89,17%	H	6,85%
		Ber.:	C	89,07%	H	6,98%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,22 (s, 6H, CH_3); 2,59 (s, 4H, $CH_2 - CH_2$); 6,86-7,40 (m, 18 arom. H);

MS (20 eV): m/e = 404 (M^+ , 39%); 386 ($M^+ - H_2O$, 18%); 327 ($M^+ - C_6H_5$, 100%); 313 (34%); 236 (30%); 208 (18%); 194 (70%); 168 (9%); 119 (20%); 105 (13%);

IR (KBr): 3026 m; 2979 m; 1510 m; 1446 m; 1047 s; 1008 s; 817 s; 762 m; 721 m; 699 s; 534 w;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 257 (lg ϵ = 3,11) nm; 263 (3,09) nm; 272 (2,85) nm, Schulter;

2,5-Bis-(cyclopropyl)-2,5-bis-(4-methoxyphenyl)-tetrahydrofuran
83t

380 mg (1,0 mmol) 45a wurden zu 260 mg (71%) Tetrahydrofuran 83t umgesetzt. Das Produkt war ein Gemisch aus zwei Isomeren und besaß nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol einen Schmelzbereich von 69-84°C. Durch fraktionierte Kristallisation konnten einige feine Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 69-71°C isoliert werden. Die Hauptmenge bildeten farblose Quader mit einem Schmelzpunkt von 85-86°C.

C ₂₄ H ₂₈ O ₃	(364,52)	Gef.:	C	79,05%	H	7,54%
		Ber.:	C	79,09%	H	7,74%

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,05-0,60 (m, 8H, CH₂-CH₂, cyclopropyl);
0,88-1,33 (m, 2H, CH, cyclopropyl);
2,03-2,39 (m, 4H, CH₂-CH₂); 3,69/3,78
(s, 6H, OCH₃); 6,62-6,87 (m, 4 arom. H);
7,11-7,40 (m, 4 arom. H);

MS (20 eV): m/e = 365 (M⁺+1, 9%); 364 (M⁺, 35%); 336 (17%); 324 (29%); 323 (M⁺-cyclopropyl, 100%); 173 (15%); 135 (25%);

IR (KBr): 3000 m; 2931 m; 1610 s; 1510 s; 1457 s;
1303 s; 1251 s; 1178 s; 1034 s; 1015 m;
860 m; 840 m;

UV (CHCl₃): λ_{max} = 274 (lg ϵ = 3,49) nm; 280 (3,42) nm;

2,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-2,5-dimethyltetrahydrofuran 83u

Die literaturbekannte Verbindung 83u wurde aus 164 mg (0,5 mmol) 45c mit einer äquimolaren Menge Zink in Essigester/Eisessig dargestellt. Es entstanden laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein cis/trans-Isomerengemisch, von dem aber nur eine Komponente zur Kristallisation gebracht wurde. Dies bestätigt auch ein Vergleich der spektroskopischen Daten von Dioxan 45c und Tetrahydrofuran 83u. Die Ausbeute an 83u betrug 105 mg (67%). Das Produkt wurde aus Essigester/Ethanol umkristallisiert und besaß einen Schmelzpunkt von 154-155°C (Lit. 134, Smp.: 157-159°C).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (312,41)

Gef.: C 76,58% H 7,62%

Ber.: C 76,89% H 7,74%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1,50 (s, 6H, CH_3); 2,10 (m, sym., 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 3,76 (s, 6H, OCH_3); 6,79 (d, $J=9\text{Hz}$, 4 arom. H); 7,37 (d, $J=9\text{Hz}$, 4 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 312 (M^+ , 12%); 297 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%); 161 (10%); 147 (24%); 135 (86%);

IR (KBr): 2973 m; 2953 m; 1612 m; 1512 s; 1465 m; 1367 m; 1309 m; 1241 s; 1173 s; 1082 s; 1033 s; 832 s;

UV (CHCl_3): λ_{max} = 274 ($\lg \epsilon$ = 3,56) nm; 280 (3,50) nm;

9.7. 1,3-Butadiene

Eine Dehydratisierung der Tetrahydrofurane 83 lieferte in hohen Ausbeuten die entsprechenden 1,1,4,4-tetra-substituierten 1,3-Butadiene 84.

9.7.1. Allgemeine Vorschrift

0,5 mmol der Tetrahydrofurane 83 wurden in 15 ml Eisessig gelöst bzw. suspendiert, mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 5-10 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Butadiene fielen meist beim Abkühlen als feine Nadeln aus und wurden aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

9.7.2. 1,1,4,4-tetrasubstituierte 1,3-Butadiene 84

1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-bis-(4-methylphenyl)-1,3-butadien 84c

Die Dehydratisierung von 230 mg (0,5 mmol) 83c lieferte 170 mg (76%) Butadien 84c, das aus Essigester/Ethanol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 195-198°C besaß. 84c ist ein Isomerengemisch und besteht aus grünlichen Nadeln. Es zeigt im ¹H-NMR-Spektrum jeweils zwei gleich große Signale für die OCH₃-Gruppen und die CH₃-Gruppen. Die Integration ergab für beide Gruppen je sechs Protonen.

$C_{22}H_{20}O_2$ (446,59)

Gef.: C 86,00% H 6,67%

Ber.: C 86,06% H 6,77%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,28/2,38 (s, 6H, CH_3); 3,73/3,80 (s, 6H, OCH_3); 6,64-7,25 (m, 2 olefin. H + 16 arom. H);

MS (20 eV): m/e = 446 (M^+ , 100%); 431 ($M^+ - CH_3$, 1%); 211 (10%);

IR (KBr): 2922 m; 1606 m; 1510 s; 1502 s; 1248 s; 1176 m; 1035 m; 832 m; 823 m; 581 w;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 262 ($\lg \epsilon$ = 4,42) nm; 359 (4,58) nm;

1,1,4,4-Tetra-(4-phenoxyphenyl)-1,3-butadien 84h

Die Reduktion von 380 mg (0,5 mmol) Dioxan 8h mit einer äquimolaren Menge Zinkpulver und die nachfolgende Dehydratisierung in einer Mischung aus Acetessigester und Eisessig (siehe 9.6.1.) lieferte ein öliges Gemisch aus vermutlich Tetrahydrofuran 83h und Butadien 84h, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Daher wurde die Reaktionsmischung in 20 ml Eisessig aufgenommen, mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und kurz aufgeköcht. Beim Abkühlen fielen 185 mg (51%) 84h als farbloses Pulver aus. Es besaß nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol einen Schmelzpunkt von 234-235°C.

$C_{62}H_{46}O_4$ (726,88)

Gef.: C 85,87% H 5,30%

Ber.: C 85,93% H 5,27%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 6,75-7,41 (m, 2 olefin. H + 36 arom. H);

MS (70 eV): $m/e = 726$ (M^+ , 100%); 363 ($\frac{1}{2}M^+$, 23%);

IR (KBr): 3037 w; 1587 s; 1505 s; 1489 s; 1240 s;
1166 m; 870 m; 749 m; 691 m;

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 270$ ($\lg \epsilon = 4,58$) nm; 360 ($4,61$) nm;

1,1,4,4-Tetra-(4-methylphenyl)-1,3-butadien 84i

216 mg (0,5 mmol) 83i wurden zum Butadien umgesetzt. Ausbeute: 165 mg (80%). 84i ist bereits literaturbekannt und kristallisiert aus Essigester/Ethanol in grünlichen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 253-254°C (Lit. 135, Smp.: 255°C).

$C_{32}H_{30}$ (414,59)

Gef.:	C	93,02%	H	7,30%
Ber.:	C	92,71%	H	7,29%

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2,26$ (s, 6H, CH_3); $2,36$ (s, 6H, CH_3);
 $6,68$ (s, 2 olefin. H); $6,97-7,13$ (m, 16
arom. H);

MS (70 eV): $m/e = 414$ (M^+ , 100%); 399 (M^+-CH_3 , 3%); 384
(M^+-2CH_3 , 3%); 322 (6%); 309 (15%); 195
(50%); 180 (16%); 165 (18%); 105 (11%);

IR (KBr): 3022 m; 2919 m; 1510 s; 1502 s; 1347 w;
1184 m; 1111 w; 1020 m; 913 m; 818 s;
560 m; 480 m;

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max} = 257$ ($\lg \epsilon = 4,22$) nm; 354 ($4,56$) nm;

1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diphenyl-1,3-butadien 84m

Die saure Dehydratisierung von 202 mg (0,5 mmol) 83m in der üblichen Weise ergab 150 mg (78%) 84m in Form von grünlichen Nadeln. Das Isomerengemisch besaß nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol einen Schmelzpunkt von 206-210°C (Lit. 136, Smp.: 207-210°C).

$C_{30}H_{26}$ (386,54)

Gef.: C 93,17% H 6,74%

Ber.: C 93,22% H 6,78%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,25/2,36 (s, 6H, CH_3); 6,70 (s, breit, 2 olefin. H); 7,13 (v-t, breit, 18 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 386 (M^+ , 100%); 371 ($M^+ - CH_3$, 3%); 295 (6%); 281 (5%); 193 (5%); 186 (23%); 166 (7%); 165 (5%);

IR (KBr): 3023 m; 1595 w; 1507 s; 1489 s; 1441 m; 1351 w; 1019 w; 823 s; 766 s; 700 s; 600 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 252 ($\lg \epsilon$ = 4,34) nm; 349 (4,57) nm;

1,4-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,4-diphenyl-1,3-butadien 84n

Bei der Reduktion von 448 mg (1,0 mmol) Dioxan 8n mit Zinkpulver in Essigester/Eisessig (siehe 9.6.1) wurde ein öliges Gemisch aus vermutlich Tetrahydrofuran 83n und Butadien 84n erhalten, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Daher wurde die Mischung in 20 ml Eisessig suspendiert, mit 3

Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 5 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die ölige, braune Produktmischung wurde nach Abrotieren des Lösungsmittels mit Essigester/Ethanol aufgeköcht, wobei beim Abkühlen 300 mg (72%) 84n als leicht grünlich gefärbte Nadeln ausfielen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol schmolzen sie bei 162-163°C.

$C_{22}H_{30}$	(414,60)	Gef.:	C	92,66%	H	7,27%
		Ber.:	C	92,71%	H	7,29%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1,94-2,08 (m, 6H, CH_3); 2,28-2,38 (m, 6H, CH_2); 6,58 (s, 2 olefin. H); 6,88-7,25 (m, 18 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 414 (M^+ , 100%); 399 (M^+-CH_3 , 5%); 195 (22%); 105 (16%); 95 (29%); 91 (20%);

IR (KBr): 3017 m; 2918 m; 1612 m; 1596 w; 1488 s; 1442 s; 1030 w; 820 s; 776 m; 767 s; 697 s; 606 m; 592 m;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 246 (lg ϵ = 4,33) nm; 335 (4,53) nm;

2,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-2,4-hexadien 84u

164 mg (0,5 mmol) Dioxan 45c wurden nach der allgemeinen Vorschrift zum Tetrahydrofuran 83u umgesetzt. Dieses wurde nicht isoliert, sondern das ölige Produktgemisch wurde sofort mit 15 ml Eisessig und 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde das braune Öl mit Essigester/Ethanol aufgeköcht,

wobei beim Abkühlen 110 mg (75%) 84u als farblose Plättchen ausfielen. Sie wurden aus Essigester/Ethanol umkristallisiert und schmolzen bei 218-219°C (Lit. 134, Smp.: 219°C).

$C_{20}H_{22}O_2$ (294,40)

Gef.: C 81,81% H 7,51%

Ber.: C 81,60% H 7,53%

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2,21 (s, 6H, CH_3); 3,80 (s, 6H, OCH_3); 6,69 (s, 2 olefin. H); 6,82 (d, $J=9Hz$, 4 arom. H); 7,38 (d, $J=9Hz$, 4 arom. H);

MS (70 eV): m/e = 294 (M^+ , 100%); 279 (M^+-CH_3 , 12%); 264 (M^+-2CH_3 , 6%); 147 ($\frac{1}{2}M^+$, 15%);

IR (KBr): 2953 w; 1626 s; 1614 s; 1510 s; 1484 m; 1462 s; 1283 m; 1252 s; 1182 s; 1075 m; 1028 m; 834 s;

UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 331 ($\lg \epsilon$ = 4,54) nm;

10. Anhang

Für Schema 2 und 3 (S. 103) gilt:

$$I_{abe} = (k_a[A] + k_b[B] + k_d) [{}^{\circ}\text{DCA}^*]$$

$$[{}^{\circ}\text{DCA}^*] = I_{abe} / (k_a[A] + k_b[B] + k_d)$$

$$d[A^*]/dt = 0; \quad d[B^*]/dt = 0;$$

Für Schema 2 gilt:

$$d(A_2O_2)/dt = k_{aa}[A][A^*]$$

$$d(ABO_2)/dt = k_{ab}[B][A^*] + k_{ba}[A][B^*]$$

$$d(B_2O_2)/dt = k_{bb}[B][B^*]$$

während für Schema 3 gilt:

$$d(A_2O_2)/dt = k_{aa}[A][A^*]$$

$$d(ABO_2)/dt = k_{ab}[B][A^*]$$

$$d(B_2O_2)/dt = k_{bb}[B][B^*]$$

Dies führt für Schema 2 zu:

$$f_{ake}[A][{}^{\circ}\text{DCA}^*] = (k_{aa}[A] + k_{ab}[B])[A^*]$$

$$\begin{aligned} [A^*] &= I_{abe} \times \frac{f_{ake}[A]}{k_a[A] + k_b[B] + k_d} \times \frac{1}{k_{aa}[A] + k_{ab}[B]} \\ &= I_{abe} \times F_a / (k_{aa}[A] + k_{ab}[B]) = I_{abe} \times F'_a \end{aligned}$$

$$f_{bke}[B][{}^{\circ}\text{DCA}^*] = (k_{ba}[A] + k_{bb}[B])[B^*]$$

$$\begin{aligned} [B^*] &= I_{abe} \times \frac{f_{bke}[B]}{k_a[A] + k_b[B] + k_d} \times \frac{1}{k_{ba}[A] + k_{bb}[B]} \\ &= I_{abe} \times F_b / (k_{ba}[A] + k_{bb}[B]) = I_{abe} \times F'_b \end{aligned}$$

und damit

$$d[A_2O_2]/dt = I_{abs} \times F_A \times k_{aa}[A] / (k_{aa}[A] + k_{ab}[B])$$

$$d[ABO_2]/dt = I_{abs} \times F_A \times k_{ab}[B] / (k_{aa}[A] + k_{ab}[B]) \\ + I_{abs} \times F_B \times k_{ba}[A] / (k_{ba}[A] + k_{bb}[B])$$

$$d[B_2O_2]/dt = I_{abs} \times F_B \times k_{bb}[B] / (k_{ba}[A] + k_{bb}[B])$$

oder

$$\phi(A_2O_2) = k_{aa}[A] \times F'_A$$

$$\phi(B_2O_2) = k_{bb}[B] \times F'_B$$

$$\phi(ABO_2) = k_{ab}[B] \times F'_A + k_{ba}[A] \times F'_B \\ = \frac{k_{ab}[B]}{k_{aa}[A]} \times \phi(A_2O_2) + \frac{k_{ba}[A]}{k_{bb}[B]} \times \phi(B_2O_2)$$

Für A = B (wie 1,1-Ditolylethylen (Zl) und 1,1-Ditolylethylen-
de (Zk) gilt:

$$E_{Zl}^{OX} = E_{Zk}^{OX}; F_A = F_B; k_{aa} = k_{ab} = k_{ba} = k_{bb}$$

und damit

$$\phi(A_2O_2) : \phi(ABO_2) : \phi(B_2O_2) = 1 : 2 : 1$$

wenn $[Zl]_0 = [Zk]_0$, das heißt, wenn die Anfangskonzentrationen
gleich sind.

Für Schema 3 erhält man:

$$f_{akb}[B][^*DCA] = (k_{bb}[B] + k_a[A])[B^*] \\ [B^*] = I_{abs} \times F_B / (k_{bb}[B] + k_a[A])$$

$$f_{aka}[A][^*DCA] + k_a[A][B^*] = (k_{aa}[A] + k_{ab}[B])[A^*] \\ [A^*] = I_{abs} (F_A + F_B \frac{k_a[A]}{k_{bb}[B] + k_a[A]}) / (k_{aa}[A] + k_{ab}[B])$$

und damit

$$\phi(A_2O_2) = (F_A + F_B \frac{k_{ab}[A]}{k_{aa}[A] + k_{bb}[B]}) \times \frac{k_{ab}[A]}{k_{aa}[A] + k_{ab}[B]}$$

$$\phi(ABO_2) = (F_A + F_B \frac{k_{ab}[A]}{k_{aa}[A] + k_{bb}[B]}) \times \frac{k_{ab}[B]}{k_{aa}[A] + k_{ab}[B]}$$

$$\phi(B_2O_2) = F_B \frac{k_{bb}[B]}{k_{aa}[A] + k_{bb}[B]}$$

$$\phi(A_2O_2) / \phi(ABO_2) = \frac{k_{aa}[A]}{k_{ab}[B]}$$

11. Zusammenfassung

Die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von Olefinen in Gegenwart von Sauerstoff wurde an Hand der 1,1-Diarylethylene 7a-s, der 1-Anisylethylene 13a-g und einer Reihe weiterer Olefine (14-21), die weder zu den Ethylenen 7 noch zu den Styrolen 13 gezählt werden können, eingehend untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Elektronenreiche para- bzw. ortho-substituierte 1,1-Diaryl-olefine mit einem Oxidationspotential von weniger als 1,80 Volt (7a-k,m,n) liefern bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung in Acetonitril die entsprechenden 3,3,6,6-tetraaryl-substituierten 1,2-Dioxane 8a-k,m,n in Ausbeuten zwischen 85% und 100%. Als Nebenprodukte treten die Diarylketone 9 auf.
2. Die Photooxidation von elektronenarmen 1,1-Diaryl-olefinen mit einem Oxidationspotential von über 1,80 Volt (7-q, 7p, 7q) führt nur in geringen Mengen zu den 1,2-Dioxanen 8-q, 8p und 8q. Hauptprodukte sind die Diarylketone 9-q, 9p und 9q. Daneben findet man bei allen drei Ethylenen je ein 1,1,2,2-Tetraarylcyclobutan: die Photooxidationen von 7-q und 7p führen zusätzlich zu jeweils einem Tetralonderivat.
3. Die mono- bzw. dinitrierten 1,1-Diaryl-olefine 7r und 7s lassen sich auf Grund ihrer hohen Oxidationspotentiale (E^{ox} = 2,02 V bzw. 2,32 V) nur unvollständig zu den Diarylketonen 9r und 9s umsetzen. 1,2-Dioxane werden nicht gebildet.
4. Untersucht man die Reaktivität der drei dimethoxylierten 1,1-Diaryl-olefine 7b (para-), 7f (ortho-) und 7l (meta-substituiert) bezüglich der Dioxanbildung, so findet man

bei den elektronenreichen Olefinen 7b und 7f Ausbeuten von 97% bzw. 90% 1,2-Dioxan 8b bzw. 8f; beim elektronenarmen Ethylen 7l dagegen entstehen in einer sehr langsamen Reaktion weniger als 5% Dioxan 8l. Neben 25% Tetralon 12l wird hier als Hauptkomponente das Keton 9l gebildet.

5. Die Photooxygenierung der α -substituierten 4-Methoxystyrole 13a ($R=C_6H_5$), 13c ($R=CH_3$), 13d ($R=H$) und 13f ($R=2$ -thienyl) führt zu den entsprechenden 1,2-Dioxanen 45a,c,d,f. Dabei werden 45a,c als Hauptprodukte (97% bzw. 85%) neben wenig Keton 46a,c gebildet. 45d entsteht nur in geringer Menge neben einem Tetralonderivat 48, 45f neben polymerem Material und Keton 46f.
6. Aus den 4-Methoxystyrololderivaten 13b ($R=(H_3C)_3SiO$), 13e ($R=Cl$) und 13g ($R=OCH_3$) entstehen keine 1,2-Dioxane. Bei der Photooxygenierung von 13b fand man nach säulenchromatographischer Auftrennung des Produktgemisches die Sekundärprodukte Anissäure, 4-Methoxybenzoylcarbinol und 4-Methoxyacetophenon. Aus 13e wurden 4-Methoxy- α -chloracetophenon, 4-Methoxybenzoylchlorid und 4-Methoxyacetophenon gebildet, und aus dem Enoether 13g entstanden Anissäuremethylester und 4-Methoxyacetophenon.
7. Von den Olefinen 14-21 lassen sich lediglich 14, 15 und 17 zu den 1,2-Dioxanen 54, 56 und 59 umsetzen. Während das elektronenreiche Olefin 14 (5-Methylen-5H-dibenzof[a,d]-cyclohepten) neben Dibenzosuberemon 85% an Dioxan 54 lieferte, führte die Photooxidation der elektronenarmen Verbindung 15 (5-Methylen-10,11-dihydro-5H-dibenzof[a,d]-cyclohepten) nur zu 10% Dioxan 56. Hauptprodukt bildete Dibenzosuberemon 57. Die Belichtung von 1,1-Dicyclopropylethylen 17 ergab 30% Dioxan 59 und neben einer kleinen Menge 2,2,5,5-Tetracyclopropyltetrahydrofuran 61 als Hauptkomponente Dicyclopropylketon 60.

8. Bei der Photooxygenierung der Olefine 16 ($R^1 = \text{c-C}_6\text{H}_5$; $R^2 = 2\text{-thienyl}$) und 18 ($R^1 = \text{c-C}_6\text{H}_5$; $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) entstanden als Hauptkomponenten die entsprechenden Ketone 58 und 62, wobei im letzten Fall eine kleine Menge des 3,4-Dihydronaphthalinderivats 63 isoliert werden konnte. Aus 19 ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $R^2 = (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}$) erhielt man nach säulenchromatographischer Auftrennung des Produktgemisches (vgl. 13b) die Sekundärprodukte Benzoesäure, Benzoylcarbinol und Acetophenon.
9. Die Photooxygenierung von 20 und 21 (1,1-Dianisylethylene, die am C_2 -Kohlenstoff eine Phenyl- bzw. Methylgruppe tragen) lieferte in sehr langsamen Reaktionen jeweils als Hauptprodukt Dianisylketon 9b. Offensichtlich verhindert ein Substituent am C_2 -Atom des 1,1-Dianisylethylens 7b die nukleophile Addition des Olefins an das 1,2-Olefinradikalkation.
10. Da 1,2-Dioxane praktisch nur von elektronenreichen Olefinen in nennenswerten Ausbeuten gebildet werden, und da diese Olefine äußerst schlechte Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren sind, kann eine Beteiligung von $^1\text{O}_2$ bei der Dioxanbildung ausgeschlossen werden. Ein Reaktionsverlauf über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus und eine Kettenreaktion wird durch folgende experimentellen Befunde und berechneten Daten untermauert:
 - a) alle zur Dioxanbildung befähigten Olefine, die in dieser Arbeit untersucht wurden, löschen die Fluoreszenz des angeregten Sensibilisators $^1\text{DCA}^*$ mit diffusions- bzw. beinahe diffusionskontrollierter Geschwindigkeit unter Ausbildung eines $\text{DCA}^\cdot$ und eines Olefinradikalkations $\text{D}^\cdot$;
 - b) die Freie Reaktionsenthalpie ΔG für diesen Elektronen-Transfer ist in allen Fällen ($E^\circ \times < 2,05 \text{ V}$) in MeCN exergonisch;
 - c) die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G'$ für die Elektronenübertragung vom Olefin auf das 1,6-Peroxyradikalkation unter Ausbildung eines 1,2-Dioxans und eines neuen 1,2-

Olefinradikalkations ist ebenfalls deutlich exergonisch ($\Delta G' < -6$ kcal/Mol);

d) die Quantenausbeuten ϕ (-Olefin) erreichen Werte bis zu 10 und können durch Zugabe einer äquimolaren Menge LiClO_4 zum Teil nochmals um den Faktor 10 vergrößert werden.

11. Bei elektronenarmen Ethylenen konkurrieren mit der Dioxanbildung die 1,4-Cyclisierung des dimeren Olefinradikalkations zum Cyclobutan und die 1,6-Cyclisierung zu Tetralon und 3,4-Dihydronaphthalin. Cyclobutan, Tetralon und 3,4-Dihydronaphthalin werden über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus gebildet; dagegen ist zur Zeit noch unklar, ob die Bildung der Ketone, die ja bei der Photooxygenierung elektronenarmer Olefine die Hauptreaktion darstellt, ausschließlich in einem Elektronen-Transfer-Mechanismus oder zusätzlich in einer $^1\text{O}_2$ -Reaktion erfolgt.

12. Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden Gemische aus zwei Olefinen A und B der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung unterzogen. Neben den symmetrischen 1,2-Dioxanen A_2O_2 und B_2O_2 können hier zusätzlich "gemischte" Dioxane ABO_2 gebildet werden. Die Konkurrenzversuche erbrachten folgendes Ergebnis:

a) die Photooxygenierung eines 1:1-Gemisches aus 1,1-Ditolylethylen 71 als A-Komponente und 1,1-Ditolylethylen-de 7k als B-Komponente ($\Delta E^{\text{ox}} = 0$) lieferte die Dioxane A_2O_2 , ABO_2 und B_2O_2 im Verhältnis von 1:2:1. Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der nukleophilen Addition der Olefine A und B an die Radikalkationen $\text{A}^\cdot$ und $\text{B}^\cdot$ gilt offenbar streng: $k_{\text{aa}} = k_{\text{ab}} = k_{\text{ba}} = k_{\text{bb}}$. Ein Reaktionsmechanismus (Schema 2) für diesen Reaktionsverlauf wurde aufgestellt;

b) die Photooxygenierung von zwei Olefinen A und B, die beide bei der Photooxidation jeweils mindestens 90% Dioxan A_2O_2 bzw. B_2O_2 bilden und ähnliche Oxidationspotentiale besitzen ($\Delta E^{\text{ox}} > -0,4$ V), erbrachte die Produkte A_2O_2 , ABO_2

und B_2O_2 angenähert im Verhältnis 1:2:1. Das Reaktionsschema 2 gilt offensichtlich in erster Näherung auch für 1,1-Diarylolefine mit geringer Oxidationspotentialdifferenz;

c) photooxygeniert man zwei Olefine A und B, von denen A einen Elektronendonator und B einen Elektronenakzeptor als Substituenten trägt, dann findet man trotz ähnlicher Oxidationspotentiale ($\Delta E^{ox} > -0,2$ V) die Dioxane A_2O_2 , ABO_2 und B_2O_2 nicht mehr im Verhältnis 1:2:1. Wie mit kinetischen Untersuchungen gezeigt wurde, reagiert z.B. beim Olefinpaar 13a/7g die A-Komponente (13a) weg, bevor die B-Komponente (7g) verbraucht wird, so daß große Mengen A_2O_2 und B_2O_2 neben sehr wenig ABO_2 gebildet werden. Ein Reaktionsschema für einen derartigen Reaktionsverlauf wurde aufgestellt (Schema 3). Wie man am Olefinpaar 7a/7f erkennen kann ($A_2O_2 : ABO_2 : B_2O_2 = 1,0 : 1,1 : 0,7$), stellt der Reaktionsverlauf der Photooxidation von 7a/7f einen Übergang zwischen den "Extremen" Schema 2 und Schema 3 dar.

d) die Photooxidation eines Olefingemisches aus einem Olefin A, das in einer raschen Reaktion (Sauerstoffverbrauch: 0,5 Mol O_2) 90-100% Dioxan bildet, und einem Olefin B, das neben einer geringen Menge Dioxan und anderen Produkten in einer langsamen Reaktion (Sauerstoffverbrauch: $> 0,5$ Mol O_2) als Hauptprodukt Keton bildet, erbringt nur wenig Dioxan ABO_2 . Wie kinetische Messungen zeigten, gilt hier eindeutig das Reaktionsschema 3; Olefin A war fast vollständig zu A_2O_2 abreagiert, bevor die Reaktion von A mit B bzw. B mit A zu ABO_2 erfolgreich werden konnte. Größere Ausbeuten an ABO_2 können durch einen drei- bis fünffachen Überschuß des elektronenärmeren Olefins B erzwungen werden.

e) Bei der Photooxygenierung zweier Olefine A (7d) und B (13c) die beide etwa gleiche Mengen der 1,2-Dioxane A_2O_2 bzw. B_2O_2 liefern, können selbst bei identischen Oxidationspotentialen ($\Delta E^{ox} = 0$) nur Spuren an "gemischtem"

Dioxan ABO₂ isoliert werden, wenn A und B strukturell stark verschieden sind (7d: 1,1-Diarylolefin; 13c: 1-Aryl-1-alkylolefin).

13. Um die Struktur der 1,2-Dioxane zu sichern, wurden einige Dioxane mit Zink in einem Essigester/Eisessig-Gemisch über 1,4-Diole unter Wassereliminierung in 2,2,5,5-Tetraaryl-tetrahydrofurane überführt. Durch Dehydratisierung der Tetrahydrofurane in Eisessig mit katalytischen Mengen an Mineralsäure gelangte man zu 1,1,4,4-Tetraaryl-1,3-butadienen.

12. Literatur

- 1 H. Leonhardt, A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1963, 67, 791.
- 2 R. A. Marcus, Annu. Rev. Phys. Chem. 1964, 15, 155.
- 3 N. S. Hush, Trans. Faraday Soc. 1961, 57, 557.
- 4 a) H. Taube, H. Myers, R. L. Rich, J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 4118.
b) H. Taube, H. Myers, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 2103.
c) H. Taube, "Elektron Transfer Reaktionen of Complex Ions in Solutions"; Academic: New York 1970.
d) H. Taube, Angew. Chem. 1984, 96, 315.
- 5 a) A. K. Chibisov, Russ. Chem. Rev. 1981, 50, 615.
b) M. Julliard, M. Chanon, Chem. Rev. 1983, 83, 425.
c) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, Chem. Rev. 1986, 86, 401.
- 6 S. L. Mattes, S. Farid, in Organic Photochemistry, Vol. 6, A. Padwa (Hrsg.), Marcel Dekker INC., New York 1983, S. 233.
- 7 J. Mattay, Angew. Chem. 1987, 99, 849.
- 8 K. Gollnick, Adv. Photochem. 1968, 6, 1.
- 9 a) N. J. Krinsky, Trends Biochem. Sci. 1977, 2, 35.
b) H. v. den Bergh, P. Cornaz, Nachr. Chem. Tech. 1985, 33, 582.
- 10 H. Sies, Angew. Chem. 1986, 98, 1061.
- 11 J. N. Pitts Jr., B. J. Finlayson, Angew. Chem. 1975, 87, 18.
- 12 F. Zabel, Chem. unserer Zeit 1987, 5, 141.
- 13 R. G. Petasne, R. G. Zika, Nature 1987, 325, 516.
- 14 H. F. Schäfer, F. E. Harris, J. Chem. Phys. 1968, 48, 4946.
- 15 a) P. B. Merkel, D. R. Kearns, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 1029.
b) P. B. Merkel, D. R. Kearns, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 7244.
c) A. U. Khan, D. R. Kearns, J. Chem. Phys. 1968, 48, 3272.
d) C. A. Long, D. R. Kearns, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 2018.
- 16 a) W. Bader, E. A. Ogryzlo, Disc. Far. Soc. 1964, 37, 46.
b) J. F. Noxon, Can. J. Phys. 1961, 39, 1110.
c) K. Gollnick, G. Schade, Tetr. Lett. 1973, 857.
d) D. Haisch, Dissertation, Universität München, 1976.

- 17 a) H.H.Seliger, Anal.Biochem. 1960, 1, 60.
b) E.McKeown, W.A.Waters, J.Chem.Soc.B. 1966, 1040.
- 18 a) R.W.Murray, M.L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 1968, 90, 537.
b) R.W.Murray, M.L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 1969, 91, 5358.
c) A.P.Schaap, K.Kees, A.L.Thayer, J.Org.Chem. 1975, 40, 1185.
- 19 H.H.Wassermann, J.R.Scheffer, J.Am.Chem.Soc. 1967, 89, 3073.
- 20 K.Gollnick, T.Franken, G.Schade, G.Dörhöfer, Ann.N.Y.Acad.Sci. 1970, 171, 89.
- 21 K.Gollnick, G.O.Schenck, "Oxygen as a Dienophile" in 1,4-Cycloaddition Reactions, J.Hamer (Hrsg.), Acad.Press, New York 1967, S.255.
- 22 P.D.Bartlett, A.P.Schaap, J.Am.Chem.Soc. 1970, 92, 3223.
- 23 a) G.O.Schenck, Naturwiss. 1948, 35, 28.
b) K.Gollnick, H.J.Kuhn, in "Singlet-Oxygen", H.H.Wassermann, R.W.Murray (Hrsg.), Acad.Press, New York 1979, S.287.
- 24 a) D.Rehm, A.Weller, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 1969, 73, 834.
b) D.Rehm, A.Weller, Isr.J.Chem. 1970, 8, 259.
c) H.Knibbe, D.Rehm, A.Weller, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 1968, 72, 257.
d) A.Weller, Z.Phys.Chem. NF 1962, 130, 129.
- 25 a) J.Eriksen, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 1980, 102, 6083.
b) C.S.Foote, Tetrahedr. 1985, 41, 2221.
26. A.P.Schaap, K.A.Zaklika, B.Kaskar, L.W.-M.Fung, J.Am.Chem.Soc. 1980, 102, 389.
- 27 a) J.H.Wieringa, J.Strating, H.Wynberg, W.Adam, Tetr.Lett. 1972, 169.
b) G.B.Schuster, N.J.Turro, H.-C.Steinmetzer, A.P.Schaap, G.Faler, W. Adam, J.C.Liu, J.Am.Chem.Soc. 1975, 97, 7110.
- 28 K.Mizuno, M.Kamiyama, N.Ichinose, Y.Otsuji, Tetrahedr. 1985, 11, 2207.
- 29 S.L.Mattes, S.Farid, J.Am.Chem.Soc. 1986, 108, 7356.
- 30 a) K.Gollnick, A.Schnatterer, Tetr.Lett. 1984, 185.
b) K.Gollnick, A.Schnatterer, Tetr.Lett. 1984, 2735.

- 31 A.Schnatterer, Dissertation, Universität München, 1986.
- 32 R.A.Neunteufel, D.R.Arnold, J.Am.Chem.Soc. 1973, 95, 4080.
- 33 T.Majima, C.Pac, A.Nakasone, H.Sakurai, J.Am.Chem.Soc. 1981, 103, 4499.
- 34 K.Mizuno, J.Ogawa, M.Kamura, Y.Otsuji, Chem.Lett. 1979, 731.
- 35 S.L.Mattes, S.Farid, J.Am.Chem.Soc. 1983, 105, 1386.
- 36 a) J.C.Moutet, G.Reverdy, Tetr.Lett. 1979, 2389.
b) J.C.Moutet, G.Reverdy, Nouv.J.deChim. 1983, 7, 105.
- 37 K.Mizuno, M.Ishii, Y.Otsuji, J.Am.Chem.Soc. 1981, 103, 5570.
- 38 a) K.Maruyama, S.Tai, T.Otsuki, Chem.Lett. 1983, 843.
b) K.Maruyama, T.Otsuki, S.Tai, J.Org.Chem. 1985, 50, 52.
- 39 K.Maruyama, M.Tojo, T.Otsuki, Bull.Chem.Soc.Jpn. 1980, 53, 567.
- 40 a) M.Yamamoto, T.Asanuma, Y.Nishijima, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1975, 53.
b) T.Asanuma, M.Yamamoto, Y.Nishijima, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1975, 608.
- 41 a) W.Adam, J.-C.Liu, J.Am.Chem.Soc. 1972, 94, 2894.
b) W.Adam, H.-C.Steinmetzer, Angew.Chem. 1972, 84, 590.
c) W.Adam, O.Cueto, V.Ehrig, J.Org.Chem. 1976, 41, 370.
d) W.Adam, A.Alzerreca, J.-C.Liu, F. Yany, J.Am.Chem.Soc. 1977, 99, 5768.
- 42 M.Kojima, H.Sakuragi, K.Tokumaru, Bull.Chem.Soc.Jpn. 1985, 58, 521.
- 43 G.Wittig, W.Gauss, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1947, 80, 363.
- 44 F.A.Bell, R.A.Crellin, H.Fujii, A.Ledwith, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1969, 251.
- 45 R.K.Haynes, M.K.S.Probert, I.D.Wilmot, Austr.J.Chem. 1978, 31, 1737.
- 46 G.M.Rubottom, M.I.Lopez Nieves, Tetr.Lett. 1972, 2423.
- 47 R.M.Moriarty, O.Prakash, M.P.Duncan, Synthesis 1985, 943.
- 48 A.Gamba, V.Malotesta, G.Morosi, M.Simonetta, J.Phys.Chem. 1972, 26, 3960.

- 49 a) A.D.Walsh, Trans.Faraday Soc. 1949, 45, 179.
b) W.W.Schoeller, Tetrahedr. 1973, 29, 929.
- 50 A.de Meijere, Angew.Chem. 1979, 91, 867.
- 51 a) M.J.Perkins, P.Ward, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1971, 1134.
b) M.J.Perkins, P.Ward, J.Chem.Soc.Perkin Trans I 1974, 667.
- 52 D.Kaufmann, A.de Meijere, Tetr.Lett. 1979, 787.
- 53 J.K.Kochi, P.J.Krusic, D.R.Eaton, J.Am.Chem.Soc. 1969, 91, 1877.
- 54 a) D.J.Carlsson, K.U.Ingold, J.Am.Chem.Soc. 1968, 90, 7047.
b) R.A.Sheldon, J.K.Kochi, J.Am.Chem.Soc. 1970, 92, 4395, 5175.
- 55 J.March, Advanced Organic Chemistry, 2.Ausgabe, 1984, S. 155
- 56 E.N.Peters, H.C.Brown, J.Am.Chem.Soc. 1973, 95, 2397.
- 57 a) M.Hanack, H.J.Schneider, Angew.Chem. 1967, 79, 709.
b) J.Haywood-Farmer, Chem.Rev. 1974, 74, 315.
- 58 a) H.M.Frey, R.Walsh, Chem.Rev. 1969, 69, 103.
b) G.R.Branton, H.M.Frey, J.Chem.Soc. 1966, 1342.
- 59 J.Yovell, A.Felzenstein, S.Sarel, Tetrahedr. 1978, 34, 993.
- 60 H.O.Kalinowski, S.Berger, S.Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme 1984.
- 61 G.Claeson, G.Androes, M.Calvin, J.Am.Chem.Soc. 1961, 83, 4357.
- 62 M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme 1984.
- 63 a) I.Mukherji, J.Ind.Chem.Soc. 1956, 33, 709.
b) J.Cymerman-Craig, D.Martin, M.Moyle, P.C.Wailes, Austr. J.Chem. 1956, 9, 373.
c) W.S.Murphy, S.Wattanasin, J.Chem.Soc.Perkin I 1981, 2920.
- 64 a) M.C.Mentzer, G.Urbain, Bull.Soc.Chim.France 1943, 10, 353.
b) M.Silverman, M.T.Bogert, J.Org.Chem. 1946, 11, 34.
- 65 Y.Araki, D.C.Dobrowolski, T.E.Goyne, D.C.Hanson, Z.Q.Jiang, K.I.Lee, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 1984, 106, 4570.

- 66 T.J.Kemp, J.P.Roberts, Trans.Faraday Soc. 1969, 65, 725.
- 67 a) J.Eriksen, C.S.Foote, J.Phys.Chem. 1978, 82, 2659.
b) L.E.Manring, C.J.Gu, C.S.Foote, J.Phys.Chem. 1983, 87, 40.
c) D.C.Dobrowolski, P.R.Ogilby, C.S.Foote, J.Phys.Chem. 1983, 87, 2261.
- 68 W.R.Ware, J.D.Holmes, D.R.Arnold, J.Am.Chem.Soc. 1974, 96, 7861.
- 69 R.S.Davidson, Adv.Phys.Org.Chem. 1983, Vol. 19, 1.
- 70 B.Speiser, Chem.unserer Zeit 1981, 15, 62.
- 71 J.Heinze, Angew.Chem. 1984, 96, 823.
- 72 L.Ebersson, K.Nyberg, J.Am.Chem.Soc. 1966, 88, 1686.
- 73 a) A.J.Fry, Synthetic organic electrochemistry, Harper and Row (Publishers), New York 1972.
b) D.D.M.Wayner, D.R.Arnold, Can.J.Chem. 1986, 64, 100.
- 74 H.C.Brown, Y.Okamoto, J.Am.Chem.Soc. 1958, 80, 4979.
- 75 W.J.Leigh, D.R.Arnold, Can.J.Chem. 1981, 59, 3061.
- 76 W.J.Leigh, D.R.Arnold, R.W.R.Humphreys, P.C.Wang, Can.J.Chem. 1980, 58, 2537.
- 77 H.G.Viehe, R.Merényi, L.Stella, Z.Janousek, Angew.Chem. 1979, 91, 982.
- 78 R.Hiatt, in Organic Peroxids, Bd.II, D.Swern (Hrsg.), Wiley: New York, 1971, S. 1.
- 79 A.H.Fainberg, S.J.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 1956, 78, 2767.
- 80 a) A.A.Frimer, D.Rot, M.Sprecher, Tetr.Lett. 1977, 1927.
b) A.A.Frimer, T.Farkash, M.Sprecher, J.Org.Chem. 1979, 44, 989.
c) A.A.Frimer, D.Rot, J.Org.Chem. 1979, 44, 3882.
- 81 F.Feigl, Tüpfelanalyse, Bd.II, Akad. Verl.-ges.: Frankfurt, 1960, S. 333.
- 82 C.K.Mann, K.K.Barnes, "Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems", Marcel Dekker Inc.: New York, 1970.
- 83 L.E.Manring, M.K.Kramer, C.S.Foote, Tetr.Lett. 1984, 2523.
- 84 K.Gollnick, A.Schnatterer, Photochem.Photobiol. 1986, 43, 365.

- 85 K.Gollnick, A.Schnatterer, G.Utschick, U.Paulmann, S.Held, Proceedings, 2nd European Congress of Photobiology, Padua, 6.-11.Sept.1987, Plenum Press, New York, im Druck.
- 86 A.Zweig, W.Hodgson, W.H.Jura, J.Am.Chem.Soc. 1964, 86, 4124.
- 87 D.L.Coffen, J.Q.Chambers, D.R.Williams, P.E.Garrett, N. D.Canfield, J.Am.Chem.Soc. 1971, 93, 2258.
- 88 H.Paur, Dissertation, Universität München, 1982.
- 89 G.O.Schenck, Dechema-Monographien 1955, 24, 105.
- 90 H.Beyer, H.Fritsch, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1925, 58, 323.
- 91 G.H.Barnett, M.F.Hudson, K.M.Smith, J.Chem.Soc.Perkin Trans I 1975, 1401.
- 92 G.Wittig, U.Schöllkopf, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1954, 87, 1318.
- 93 P.Pfeiffer, A.Wizinger, J.Liebigs Ann.Chem. 1928, 461, 132.
- 94 W.E.McEwen, M.Gilliland, B.J.Sparr, J.Am.Chem.Soc. 1950, 72, 3212.
- 95 C.D.Hurd, C.N.Webb, J.Am.Chem.Soc. 1927, 49, 546.
- 96 E.Bergmann, A.Bondi, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1931, 64, 1455.
- 97 A.F.Hegarty, J.S.Lomas, W.V.Wright, E.D.Bergmann, J.E.Dubois, J.Org.Chem. 1972, 37, 2222.
- 98 D.S.Tarbell, E.G.Lindstrom, J.Am.Chem.Soc. 1946, 68, 1930.
- 99 R.Anschütz, A.Hilbert, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1924, 57, 1697.
- 100 G.Wittig, W.Gauss, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1947, 80, 363.
- 101 M.Tiffeneau, Ann.Chim.Phys. 1907, 10, 360.
- 102 H.Pines, J.T.Arrigo, J.Am.Chem.Soc. 1958, 80, 4369.
- 103 a) A.Klages, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1902, 35, 2646
b) W.Schlenk, E.Bergmann, J.Liebigs Ann.Chem. 1928, 463, 1
- 104 H.H.Szmant, J.F.Deffner, J.Am.Chem.Soc. 1959, 81, 958.
- 105 K.Auwers, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1903, 36, 3890.
- 106 S.K.Pollack, B.C.Raine, W.J.Hehre, J.Am.Chem.Soc. 1981, 103, 6308.
- 107 S.Sarel, E.Breuer, S.Ertrag, R.Solomon, Isr.J.Chem. 1963, 1, 451.
- 108 B.G.Lenz, H.Regeling, H.L.M.van Rozendaal, B.Zwanenburg, J.Org.Chem. 1985, 50, 2930.
- 109 A.Klages, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1904, 37, 3995.

- 110 A.Klages, A.Eppelsheim, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1903, 36, 3592.
- 111 M.Vo-Quang Yen, Ann.Chim. 1962, 7, 785.
- 112 B.H.Lipshutz, M.C.Morey, J.Org.Chem. 1981, 46, 2419.
- 113 W.Treibs, H.-J.Klinkhammer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1951, 84, 679.
- 114 W.Treibs, H.-J.Klinkhammer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1950, 83, 367.
- 115 S.Brenner, E.Dunkelblum, Tetrahedr.Lett. 1973, 2487.
- 116 A.D.Ketley, J.L.McClanahan, J.Org.Chem. 1965, 30, 940.
- 117 D.J.Pasto, K.Garves, J.P.Sevenair, J.Org.Chem. 1968, 33, 2975.
- 118 H.O.House, L.J.Czuba, M.Gall, H.D.Olmstead, J.Org.Chem. 1969, 34, 2324.
- 119 S.Skraup, L.Freundlich, J.Liebigs Ann.Chem. 1923, 431, 268.
- 120 A.Orékhoff, J.Brouty, Bull.Soc.Chim.France 1930, 47, 621.
- 121 C.Graebe, A.Feer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1886, 19, 2610.
- 122 W.Tadros, A.Latif, J.Chem.Soc.London 1949, 3337.
- 123 J.Weiler, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1874, 7, 1183.
- 124 F.Ullmann, I.Goldberg, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1902, 35, 2811.
- 125 T.Zincke, J.Liebigs Ann.Chem. 1872, 161, 108.
- 126 R.Demuth, M.Dittrich, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1890, 23, 3609.
- 127 W.Staedel, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1894, 27, 2109.
- 128 A.Oppenheim, S.Pfaff, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1875, 8, 890.
- 129 M.M.Tiffeneau, Compt.rend.Acad.Scienc. 150, 1182.
- 130 P.Hunaeus, T.Zincke, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1877, 10, 1487.
- 131 R.Holleman, Recueil trav.chim. 10, 216.
- 132 S.Kapf, C.Paal, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1888, 21, 3056.
- 133 I.E.Repinskaya, A.D.Abramov, N.A.Kuklina, V.A.Koptyng, J.Org.Chem.USSR 1979, 15, 1973.
- 134 E.Buchta, G.Schaeffer, J.Liebigs Ann.Chem. 1955, 597, 129.
- 135 K.Brand, M.Matsui, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1913, 46, 2948.
- 136 C.D.Hurd, C.N.Webb, J.Am.Chem.Soc. 1927, 49, 557.
- 137 J.Kendall, J.E.Booge, J.Am.Chem.Soc. 1916, 38, 1722.
- 138 D.A.Clibbens, M.Nierenstein, J.Chem.Soc. 1915, 107, 1493.

Lebenslauf

Name	Utschick, Gerald
Geburtsdatum	17.7.1956
Geburtsort	Altötting
Eltern	Hans Utschick, Rektor i.R. Franziska Utschick, geb. Ender, Hausfrau
Familienstand	verheiratet mit Hedi Utschick, geb. Waldemer
Schulbildung	1962-1968 Volksschule Erlbach 1968-1977 Kurfürst-Maximilian-Gymnasium, Burghausen Juni 1977 Abitur
Wehrdienst	Juli 1977 - September 1978
Studium	1978-1984 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München Mai 1981 Diplomchemiker-Vorprüfung Nov. 1983 Mündliche Diplomhauptprüfung Jan. 1984 - Dez. 1984 Anfertigung einer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. K. Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München Jan. 1985 - Dez. 1987 Anfertigung einer Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. K. Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München
Beruflicher Werdegang	seit Jan. 1985 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität München

